

Spin Crossover, Charge Transfer, Valenztautomerie:

**Neue Mangan- und Eisenporphyrinoide
mit elektronischen Besonderheiten**

Dissertation

zur

**Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

dem

**Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von**

Silke A. Köhler

aus Aachen

Marburg/Lahn 2007

**Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am:**

Erstgutachter:	Herr Prof. Dr. M. Bröring
Zweitgutachter:	Herr Prof. Dr. A. Terfort

Tag der mündlichen Prüfung: 31.05.2007

Für Klaus & Waltraud

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Martin Bröring in der Zeit von September 2003 bis Mai 2007 angefertigt.

Dank

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. M. Bröring für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis danken, vor allem aber für die großen Freiräume und das mir entgegengebrachte Vertrauen bei der Anfertigung dieser Arbeit. Seine Diskussionsbereitschaft und manchmal in andere Dimensionen abgleitende Theorien habe ich stets als Inspiration und Bereicherung empfunden.

Bei Herrn Prof. Dr. A. Terfort bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Koreferats. Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. G. Hilt und Herrn Prof. Dr. A. Seubert für ihre Bereitschaft, sich als Prüfer zur Verfügung zu stellen.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das allzeit angenehme Arbeitsklima, die gute Zusammenarbeit und die Ratschläge bei chemischen und fachfremden Problemen. Ein besonders großes Dankeschön geht dabei an meine Laborkollegin Esther für ihre spanische Direktheit und ihre Freundschaft in dieser manchmal schwierigen Zeit. Du hast hier alles ein wenig bunter gemacht!

Meine Dankbarkeit gilt auch meinen Vertiefungsstudenten Thomas Ostapowicz, Michael Seet und Helene Unger für ihre engagierte Mitarbeit, die vielen schönen Ergebnisse und die persönliche wie fachliche Bereicherung des Laboralltags.

Robin danke ich für seine ihm eigene, unvergleichliche Art, den Beistand im Kampf gegen die kognitive Suboptimiertheit und das Engagement bei der Betreuung der Computer. Zudem möchte ich ihm meinen Dank dafür aussprechen, dass er sich trotz des Umfangs die Mühe gemacht hat, das Manuskript so zügig zu korrigieren.

Ein herzliches Dankeschön geht an Olaf – für sein Durchhaltevermögen bei der Aufnahme unzähliger EPR-Spektren, seine Geduld und Unterstützung bei allen Fragen zur EPR-Spektroskopie und seine Bemühungen, eine gemeinsame Sprache zwischen Physiker und Chemiker zu finden. Ohne seine Erklärungen und stete Diskussionsbereitschaft wären mir Schönheit und Reichtum dieser Methode für immer verborgen geblieben.

Allen Mitarbeitern der zentralen Service-Abteilungen am Fachbereich Chemie danke ich für ihre Arbeit, die einen reibungslosen Ablauf der Forschung erst ermöglicht. Insbesondere Clemens und Fritjof sei an dieser Stelle ganz herzlich gedankt für ihr großes Engagement und den hohen Wirkungsgrad gerade gegen Ende meiner Arbeit.

Den Mitarbeitern der zentralen Abteilung für Kristallstrukturanalyse Herrn Prof. Dr. W. Massa, Frau G. Geiseler und Herrn Dr. K. Harms möchte ich meine Dankbarkeit aussprechen für die vorbildliche Betreuung der Abteilung und die außerordentliche Hilfsbereitschaft bei kleinen wie großen kristallographischen Problemen.

Herrn Dr. H. Kelm und Herrn Dr. J. Krzystek bin ich ebenfalls sehr dankbar für eine hervorragende Kooperation und die stete Diskussionsbereitschaft. Ihren sorgfältigen *Mößbauer*- und HFEPR-Messungen sind unverzichtbare Einsichten in den elektronischen Feinbau der hier vorgestellten Verbindungen zu verdanken.

Sandor danke ich nicht nur für zahlreiche fachliche Hilfestellungen und Anregungen, sondern vor allem für den mir stets gewährten Rückhalt und seine Geduld, insbesondere in dem entbehrungsreichen letzten Monat. Darüber hinaus möchte ich ihm meine Dankbarkeit für die große Hilfe bei den ersten Gehversuchen in der Theoretischen Chemie aussprechen.

Zuletzt möchte ich es nicht versäumen, meiner Familie für die immerwährende Unterstützung in jeder Hinsicht zu danken. Ohne euch wäre ein so sorgenfreies Studium nicht möglich gewesen!

DANKE!

Notre tête est ronde pour permettre à la pensée de changer de direction.

(Francis Picabia, 1879-1953)

Alphabetisches Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AA	allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolutiert
Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
AcOECor	10-Acetyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylcorrol-Trianion
AN	Acetonitril
ang. Z.	angeregter Zustand
Äq.	Äquivalent(e)
asymm	asymmetrisch
ΔB_{pp}	Linienbreite
BDP	Bidipyrin-Dianion
CI	configuration interaction
COSY	correlation spectroscopy
CT	charge transfer
Cyclam	1,4,8,11-tetraazaundecan
dest.	destilliert
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHNC	Dihydronorcorrol-Anion
DMHEBDP	8,8'-Dimethyl-3,3',4,4',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrin-Dianion
DMHEOCor	7,13-Dimethyl-2,3,8,12,17,18-hexaethyl-10-oxacorrol-Dianion
DMHEOCor'	7,12-Dimethyl-2,3,8,13,17,18-hexaethyl-10-oxacorrol-Dianion
DMOEBDP	10,10'-Dimethoxy-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrin-Dianion
EFG	elektronischer Feldgradient
EMR	electron magnetic resonance
E_N	mittlere Stickstoff-Ebene
E_{OCor}	mittlere Ebene des Oxacorrolgerüsts
E_{Por}	mittlere Ebene des porphyrinoiden Ligandengerüsts
EPR	electron paramagnetic resonance
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
gesätt.	gesättigt
GZ	Grundzustand
Hal	Halogenid
HEDMBDP	3,3',8,8',9,9'-Hexaethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-bidipyrin-Dianion
HEDM	2,3,8,12,17,18-Hexaethyl-7,13-dimethylcorrol-Trianion.

HEDMOCor	2,7,8,12,13,18-Hexaethyl-3,17-dimethyl-10-oxacorrrol-Dianion
HFEPR	high field / high frequency electron paramagnetic resonance
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRMS	high resolution mass spectrometry
h.s.	high spin
Im	Imidazol-Anion
ImOEBDP	10-Monoimidazol-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrrin-Dianion
Im₂OEBDP	10,10'-Diimidazol-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrrin-Dianion
iPr	iso-Propyl
IR	Infrarot
i.s.	intermediate spin
konst.	Konstant(e)
LASER	light amplification by stimulated emission of radiation
L_{ax}	Axialligand
L_{äq}	Ligand in äquatorialer Position
LM	Ligand-Metall
LMCT	Ligand-Metall charge transfer
LS	lateral shift
l.s.	low spin
LUMO	lowest occupied molecular orbital
MALDI-TOF	matrix assisted LASER desorption ionisation - time of flight
Me	Methyl
Melm	N-Methylimidazol
MF	multi frequency
ML	Metall-Ligand
MLCT	Metall-Ligand charge transfer
MMHEOCor	7/13-Monomethyl-2,3,8,12,13/7,17,18-heptaethyl-10-oxacorrrol-Dianion
MPS	mean plane separation
MS	Massenspektrometrie
NMR	nuclear magnetic resonance
NOESY	nuclear Overhauser effect spectroscopy
OCor	Oxacorrrol-Dianion
OEB	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylbiliverdin-Trianion
OEBDP 3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-2,2'-bidipyrrin-Dianion	
OEBDPO₂	10,10'-Dioxo-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrrin-Dianion
OEC	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylcorrrol-Trianion
OECn	2,3,6,7,11,12,17,18-Octaethylcorrphycen-Dianion
OENC	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylnorcorrrol-Dianion

OEOCor	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-10-oxacorrrol-Dianion
OEP	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin-Dianion
OESCor	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-10-thiacorrrol-Dianion
OETAP	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,10,15,20-tetrazaporphyrin-Dianion
OETPP	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-Dianion
OMTPP	2,3,7,8,12,13,17,18-Octamethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-Dianion
org.	organisch
P	Porphin-Dianion
PETMOCor	2,3,12,17,18-Pentaethyl-7,8,13-trimethyl-10-oxacorrrol-Dianion
Ph	Phenyl
PP	ProtoporphyrinIX-Dimethylester-Dianion
R _f	Retentionsfaktor
RR	Resonanz-Raman
RT	Raumtemperatur
SCor	Thiacorrrol-Dianion
SOZ	second order Zeeman
SQUID	superconducting quantum interference device
sym	symmetrisch
T	Temperatur
T ^c PrP	5,10,15,20-Tetracyclopropylporphyrin-Dianion
T ⁱ PrP	5,10,15,20-Tetraisopropylporphyrin-Dianion
T ⁿ PrP	5,10,15,20-Tetra- <i>n</i> -propylporphyrin-Dianion
TETMBDP	8,8',9,9'-Tetraethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bidipyrin-Dianion
TETMOCor	7,8,12,13-Tetraethyl-2,3,17,18-tetramethyl-10-oxacorrrol-Dianion
THF	Tetrahydrofuran
TIP	temperature independent paramagnetism
TMP	5,10,15,20-Tetramethylporphyrin-Dianion
TMS	Trimethylsilyl
TPP	5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-Dianion
UV-Vis	ultraviolet-visible

Inhaltsverzeichnis

1	1 EINLEITUNG	1
1.1	KENNTNISSTAND	1
1.2	ZIELSETZUNG.....	5
2	2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	6
2.1	HALOGENIDO-BIDIPYRRIN-KOMPLEXE.....	6
2.1.1	<i>Halogenido-Bidipyrinato-Mangan(III)-Komplexe.....</i>	<i>6</i>
	Darstellung	6
	Analytik & Eigenschaften	8
2.1.2	<i>Halogenido-Bidipyrinato-Eisen(III)-Komplexe</i>	<i>29</i>
	Darstellung	29
	Analytik & Eigenschaften	31
	Reaktivitätsstudien an den Halogenido-Komplexen von OEBDPMn ^{III} und OEBDPFe ^{III}	73
	Zusammenfassung	81
2.2	PSEUDOHALOGENIDO-BIDIPYRRIN-KOMPLEXE	82
2.2.1	<i>Pseudohalogenido-Bidipyrinato-Mangan(III)-Komplexe.....</i>	<i>82</i>
	Darstellung	82
	Analytik & Eigenschaften	83
2.2.2	<i>Pseudohalogenido-Bidipyrinato-Eisen(III)-Komplexe</i>	<i>94</i>
	Darstellung	94
	Analytik & Eigenschaften	95
2.3	MAKROZYKLISCHE HALOGENIDO-KOMPLEXE	116
2.3.1	<i>Halogenido-Oxacorrolato-Mangan(III)-Komplexe.....</i>	<i>116</i>
	Darstellung	116
	Analytik & Eigenschaften	117
2.3.2	<i>Halogenido-Oxacorrolato-Eisen(III)-Komplexe</i>	<i>129</i>
	Darstellung	129
	Analytik & Eigenschaften	133
	Zusammenfassung	151
2.3.3	<i>Halogenido-Thiacorrolato-Eisen(III)-Komplexe</i>	<i>151</i>
	Darstellung	151
	Analytik & Eigenschaften	151
2.4	REAKTIVITÄT DER AXIALEN POSITION	151
2.4.1	<i>(BDPFe)₂O</i>	<i>151</i>
	Darstellung	151
	Spektroskopische Charakterisierung	151

2.4.2	<i>OEBDPFeIm₍₂₎</i>	151
	Darstellung	151
	Spektroskopische Charakterisierung	151
2.4.3	<i>[OEBDPFe(PMe₃)₂]⁺ und [OEOCorFe(PR₃)₂]⁺</i>	151
	Darstellung	151
	Spektroskopische Charakterisierung	151
2.4.4	<i>OEOCorFe(NH₃)₂Cl</i>	151
	Darstellung	151
	Spektroskopische Charakterisierung	151
2.4.5	<i>(OEOCorFe)₂O</i>	151
	Darstellung	151
	Spektroskopische Charakterisierung	151
2.4.6	<i>OEOCorFeSO₄H</i>	151
	Darstellung	151
	Spektroskopische Charakterisierung	151
2.4.7	<i>OEOCorFeClO₄</i>	151
	Darstellung	151
	Spektroskopische Charakterisierung	151
2.4.8	<i>OEOCorMnClO₄</i>	151
	Darstellung	151
	Spektroskopische Charakterisierung	151
2.4.9	<i>OEOCorMnNO₃</i>	151
	Darstellung	151
	Spektroskopische Charakterisierung	151
2.4.10	<i>OEOCorFeNO</i>	151
	Darstellung	151
	Spektroskopische Charakterisierung	151
2.5	NEBENPRODUKTE MIT VERÄNDERTEM LIGANDENGERÜST	151
2.5.1	<i>AcOECorFeCl</i>	151
	Darstellung	151
	Spektroskopische Charakterisierung	151
2.5.2	<i>OEBDPO₂FeCl</i>	151
	Darstellung	151
	Spektroskopische Charakterisierung	151

3 ZUSAMMENFASSUNG 151

4 EXPERIMENTELLER TEIL	151
4.1 NUMMERIERUNG DER POSITIONEN IN DEN VERSCHIEDENEN SUBSTANZKLASSEN	151
4.2 MATERIALIEN UND METHODEN	151
4.3 AUSGANGSVERBINDUNGEN	151
4.4 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN (AA)	151
4.4.1 AAIa: Darstellung von 3,3',4,4',8,8',9,9'-octaalkylsubstituierten (μ -Oxido)-bis[(2,2'-bidipyrinato)eisen(III)]-Komplexen	151
4.4.2 AAIb: Darstellung von 3,3',4,4',8,8',9,9'-octaalkylsubstituierten (μ -Oxido)-bis[(2,2'-bidipyrinato)eisen(III)]-Komplexen aus den entsprechenden Chlorido-Verbindungen	151
4.4.3 AAIa: Darstellung von 3,3',4,4',8,8',9,9'-octaalkylsubstituierten Chlorido-(2,2'-bidipyrinato)eisen(III)-Komplexen	151
4.4.4 AAIb: Darstellung von 3,3',4,4',8,8',9,9'-octaalkylsubstituierten Chlorido-(2,2'-bidipyrinato)eisen(III)-Komplexen aus den entsprechenden μ -Oxido-Verbindungen	151
4.4.5 AAIII: Darstellung von 3,3',4,4',8,8',9,9'-octaalkylsubstituierten Iodido-(2,2'-bidipyrinato)eisen(III)-Komplexen	151
4.4.6 AAIIV: Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-octaalkylsubstituierten Chlorido-(10-oxacorrolato)eisen(III)-Komplexen	151
4.4.7 AAV: Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-octaalkylsubstituierten Iodido-(10-oxacorrolato)eisen(III)-Komplexen	151
4.5 SYNTHESEN UND ANALYTISCHE DATEN	151
5 LITERATUR	151

1 Einleitung

1.1 Kenntnisstand

Die Koordinationschemie tetrapyrrolischer Liganden wird dominiert von Arbeiten über makrozyklische Verbindungen wie Porphyrine, Corrole, Chlorine, usw.^[1] Besonders zahlreich sind die Beispiele natürlicher und synthetischer Eisenporphyrine, nicht zuletzt wegen deren biologischer Bedeutung als Sauerstoffspeicher und -transporteure, wie auch als Sauerstoffüberträger in diversen Hämperoxidasen oder Cytochrom P450.^[2] Die Stabilität des Porphyrinrings gegenüber Oxidationsmitteln ist speziell für die zuletzt genannten Enzyme von Bedeutung, deren Funktion die Beteiligung hochvalenter Eisenporphyrine beinhaltet. Trotz der hohen Oxidationsstufe +IV des Eisenzentrums bleibt das Häm-Molekül (**1**) während der Sauerstoffübertragung intakt und steht für weitere Katalysezyklen zur Verfügung. Um die Menge des verfügbaren Häms (**1**) zu kontrollieren, verwendet die Natur das Enzym Häm-Oxygenase, welches Häm (**1**) als Substrat bindet und zu Biliverdin (**4**), freiem Eisen und Kohlenstoffmonoxid abbaut. Aufgrund zahlreicher Studien existieren heute sehr konkrete Vorstellungen zum Mechanismus und den Metaboliten des Hämabbaus. So gilt es als sichergestellt, dass der sequenzielle Hämabbau beginnend mit einer α -meso-Hydroxylierung über die Bildung des sogenannten Verdohäms (**3**) verläuft, welches unter Freisetzung des zentralen Eisenions zu Biliverdin (**4**) weiterreagiert (Abbildung 1).^[3]

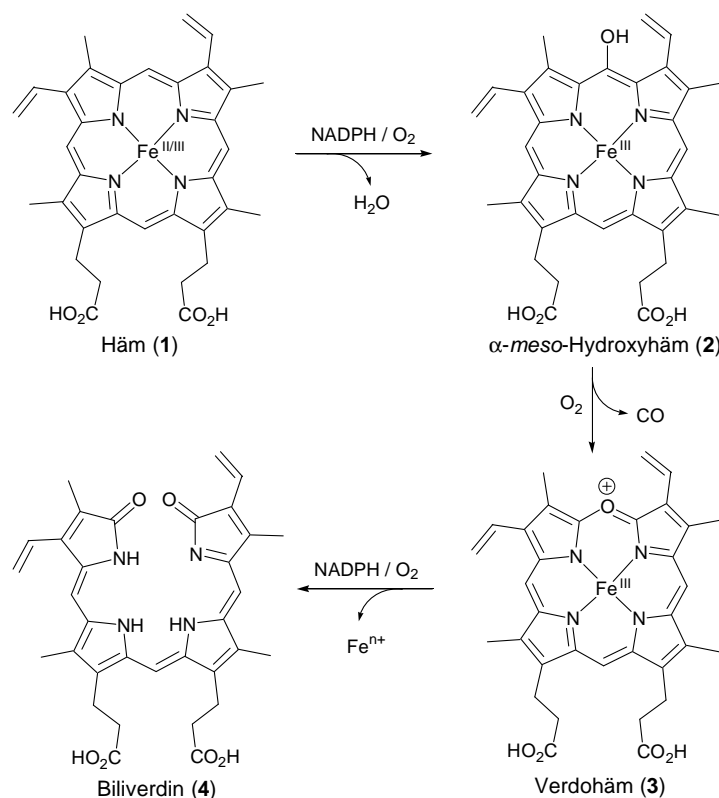


Abbildung 1: Reaktionsintermediate beim oxidativen Abbau von Häm zu Biliverdin.

Aufgrund der biologischen Bedeutung von Biliverdin und anderen linearen Tetrapyrrolen* wird in der Literatur schon frühzeitig von der Untersuchung offenkettiger Abbauprodukte der Porphyrine berichtet. In den Anfängen standen dabei zunächst die Identifizierung und Charakterisierung der organischen Verbindungen im Vordergrund. Beispiele für die Synthese von Metallkomplexen der linearen Tetrapyrrole sind in der älteren Literatur sehr rar, wobei Lemberg^[5] und insbesondere Fischer^[6] als Pioniere auf diesem Gebiet zu nennen sind. Die ersten systematischen Versuche, neben Kupfer und Zink auch andere Übergangsmetalle zu koordinieren, erfolgten von Fuhrhop. Dieser berichtet u.a. von der Bildung unterschiedlicher Komplexe von Nickel, Kobalt, Kupfer und Mangan mit Biliverdin und Formylbiliverdin. Zudem konnte er die entsprechenden Eisen-Verbindungen spektroskopisch als kurzlebige Intermediate identifizieren.^[7] Mit der Synthese von Modellverbindungen wie dem Octaethylbilindion (**5**) durch Bonnet^[8] konnte die Spektroskopie der erhaltenen Metallkomplexe deutlich vereinfacht werden, da durch die Abwesenheit funktioneller Gruppen in der Molekülperipherie erstmals einheitliche Verbindungen dargestellt werden konnten (Abbildung 2).

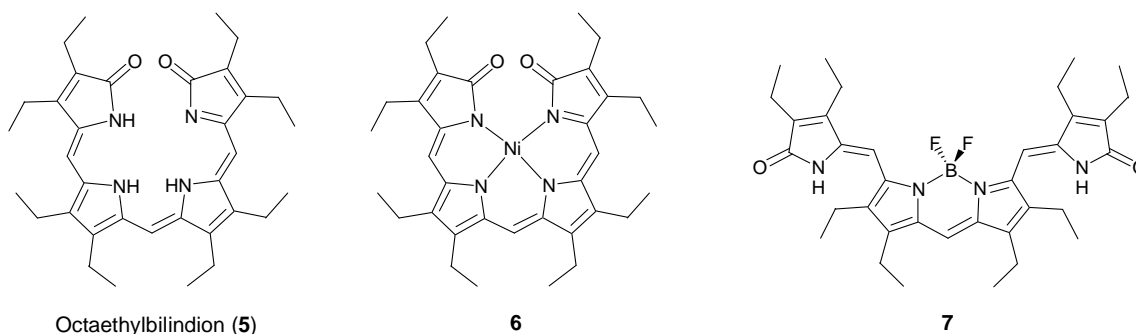


Abbildung 2: Octaethylbilindion und Beispiele strukturell charakterisierter Metallobilindione.

Der Gruppe um Balch gelang es 1993 erstmals, einen Eisen-Komplex des Octaethylbilindions **5** auch strukturell zu charakterisieren.^[9] Dieser wird jedoch in Analogie zu den natürlichen Komplexen als sehr labil beschrieben. In den anschließenden Jahren folgten eingehende Untersuchungen einer Vielzahl helikaler Metallobiline mit unterschiedlichen Übergangsmetallionen. Dabei gelangen u.a. auch die Darstellung und strukturelle wie spektroskopische Charakterisierung des Octaethylbilindion-Komplexes von Mangan(III) **10** und mehrerer offenkettiger Eisen-Komplexe (z.B. **11**).^[10] Die Anzahl der bisher publizierten linearen Tetrapyrrol-Komplexe von Eisen und Mangan bleibt jedoch sehr überschaubar und steht trotz biologischer Relevanz weit hinter der analoger Zink-, Kupfer- und Palladium-Komplexe zurück.

* In der Natur dienen beispielsweise die sogenannten Phycobiline, lineare Tetrapyrrole, als Hilfspigmente der Photosynthese, die in einem anderen Bereich des Spektrums absorbieren als die Chlorophylle.^[4]

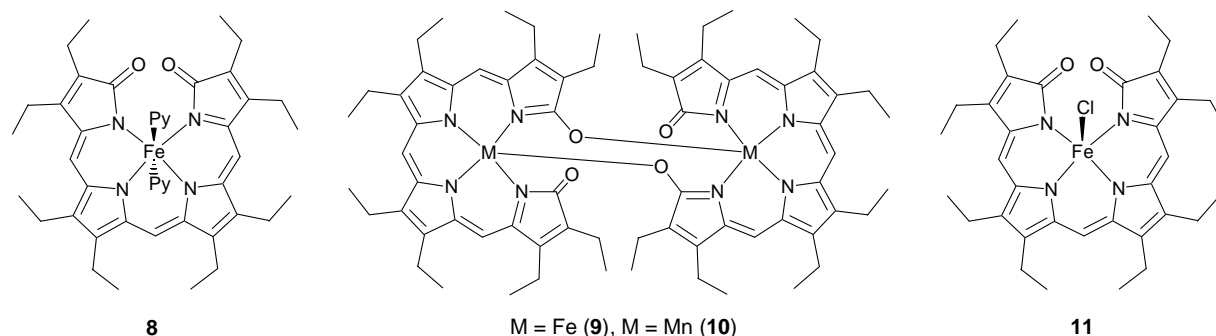


Abbildung 3: Beispiele strukturell charakterisierter Bilindion-Komplexe von Balch.^[10]

Auf die geringe Verfügbarkeit experimenteller Daten bis vor einigen Jahren ist es denn wohl auch zurückzuführen, dass das Interesse an den elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse erst in letzter Zeit gestiegen ist. Im Gegensatz zu den Porphyrinen, zu denen unzählige Arbeiten über den Spinzustand, dessen gezielte Beeinflussung und die daraus resultierenden spektroskopischen Eigenschaften existieren,^[11] sind erst in den letzten Jahren theoretische Berechnungen zu Metallo-Bilindionen durchgeführt worden.^[12] Insbesondere die Untersuchung von Übergangsmetall-Komplexen der 3d-Reihe erfolgte erst 2006 durch Ghosh.^[13] Er stellt darin u.a. die Eisen- und Mangan-Komplexe von Bilindionen denen der Corrole gegenüber, insbesondere in Hinblick auf den nicht-unschuldigen Charakter des tetrapyrrolischen Liganden. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich eine deutliche Zunahme der Spindichte auf dem Ligandengerüst in der Reihe Porphyrine → Corrole → Bilindione, wobei gleichzeitig die Formalladung des Zentralmetalls von +III (für die Porphyrin-Komplexe) nach +IV (im Falle der Corrole und Bilindione) erhöht wird.

Neben den Bilindionen wurden auch andere lineare Tetrapyrrol-Komplexe untersucht. Diese sollten zunächst als Precursoren für die Synthese makrozyklischer Tetrapyrrole dienen, wobei das Metall als Templat für den Ringschluss eingeführt wurde. So berichtete Johnson 1960 von der Synthese zweier unterschiedlich substituierter 10,10'-Dibromo-2,2'-bidipyrinato-Palladium-Komplexe durch Reaktion von 2,10-Dibromodipyrin mit Palladium auf Strontiumcarbonat als Palladiumquelle.^[14] 3 Jahre später konnte gezeigt werden, dass diese Komplexe durch die Umsetzung mit Wasser, Ammoniak oder Natriumsulfid zu den entsprechenden makrozyklischen Oxa-, Aza- und Thiacorrol-Komplexen umgesetzt werden können.^[15] Die Methode der oxidativen Zyklisierung linearer pyrrolbasierter Metall-Komplexe diente im Anschluss für mehrere Jahrzehnte der Präparation makrozyklischer Porphyrinoide.^[16] Dabei zeigten sich bei den Untersuchungen einiger Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Zink-Komplexe interessante Unterschiede in den Koordinationseigenschaften des Bidipyrin-Liganden in Abhängigkeit von den verwendeten Metallen. Nichtsdestotrotz finden sich in den darauffolgenden 20 Jahren wenige Berichte über die gezielte Synthese offenkettiger Tetrapyrrol-Komplexe.^[17] Erst um 1980 mit der strukturellen Charakterisierung einiger dinuklearer Metall-Komplexe mit Doppelhelix-Struktur

rückte die Koordinationschemie offenkettiger Tetrapyrrole, insbesondere die der Bidipyrrole, aufgrund ihrer vielfältigen Koordinationsmodi ins Interesse der Forschung. So zeigen darauffolgende systematische Untersuchungen von Dolphin, in denen unterschiedlich verknüpfte Bidipyrrolin-Komplexe von Zink und Kobalt für den gezielten Aufbau supramolekularer Koordinationsoligomere genutzt werden, die Anwendungsbreite dieser Ligandensysteme.^[18]

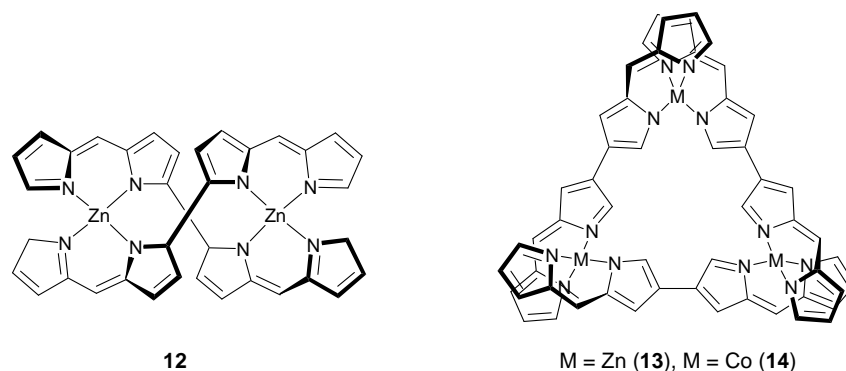


Abbildung 4: Beispiele für Koordinationsoligomere auf Bidipyrrolin-Basis (ohne Substituenten).^[18]

Die in den vergangenen Jahren publizierten Ergebnisse umfassen dabei beinahe ausschließlich späte Übergangsmetall-Komplexe, deren Elektronenstruktur zumeist sehr überschaubar ist. Erst die systematischen Untersuchungen der eigenen Arbeitsgruppe in den letzten Jahren befassen sich vornehmlich mit der Aufklärung des Zusammenspiels aus strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Bidipyrrolin-Komplexen unterschiedlicher Metalle. So gelang 2000 einmalig die Synthese eines sterisch stark gehinderten Mangan-Komplexes (**16**), bei der sich bereits die hohe Labilität dieser Verbindungsklasse zeigte.^[19]

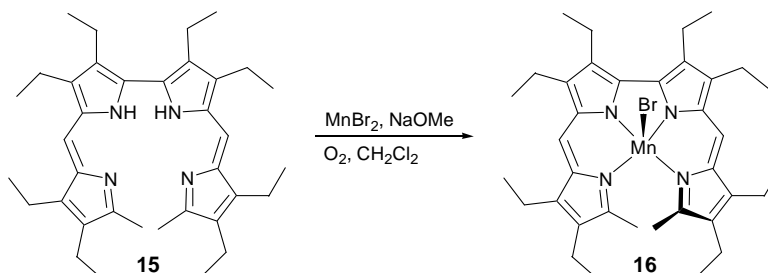


Abbildung 5: Darstellung des ersten mononuklearen Bidipyrrolin-Komplexes von Mangan.^[19]

Durch die Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen 3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-2,2'-bidipyrrolins (OEBDPH₂, **24**) konnte 2003 die erste reproduzierbare Synthese von OEBDPMnCl sowie erste erfolgreiche Versuche zur Darstellung des entsprechenden Eisen-Komplexes vorgestellt werden.^[20]

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten zunächst reproduzierbare Methoden zur Synthese unterschiedlicher Eisen- und Mangan-Bidipyrin-Komplexe entwickelt und die erhaltenen Komplexe umfassend charakterisiert werden. Durch Einführung verschiedener Axialliganden sollten zudem die Einflussmöglichkeiten auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften eruiert werden. Die Synthese analoger Eisen- und Mangan-Verbindungen sollte es dabei ermöglichen, die Bedeutung des Metallions für die spezifischen Besonderheiten dieser Verbindungsklasse besser herausarbeiten zu können.

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollte mit der Synthese der Verdohäm-analogen Oxacorrol-Komplexe die Brücke zwischen den ebenfalls dianionischen Porphyrinen und den von der Größe der Kavität vergleichbaren trianionischen Corrol-Komplexen geschlagen werden. Insbesondere die strukturelle Charakterisierung der Mangan-Komplexe sollte dazu dienen, den bisher recht überschaubaren Datensatz kristallographisch untersuchter Mangan-Porphyrinoide um einige Beispiel zu erweitern.

Die Untersuchungen von Komplexen mit unterschiedlichen Spinzuständen sowie die Einführung klassischer wie untypischer Axialliganden sollten schließlich eine Gegenüberstellung mit den prominenten Vertretern der Porphyrin- und Bilin-Chemie ermöglichen.

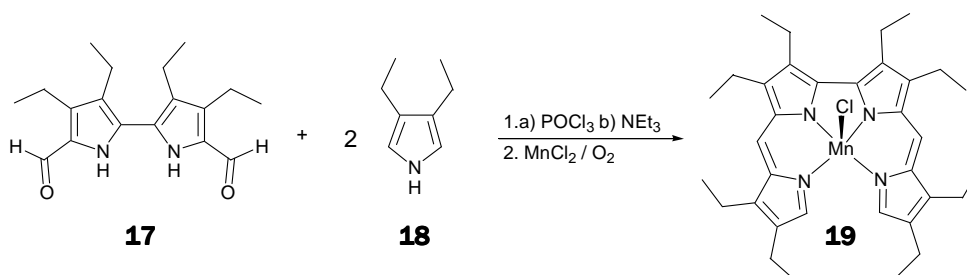
2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Halogenido-Bidipyririn-Komplexe

2.1.1 Halogenido-Bidipyrinato-Mangan(III)-Komplexe

Darstellung

Für die Synthese der in dieser Arbeit untersuchten (3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-2,2'-bidipyrinato)mangan(III)-Verbindungen (OEBDPMnX, X = Axialligand) wurde auf die Methode von Link^[20] zurückgegriffen. Durch die Kondensation von 5,5'-Diformyl-3,3',4,4'-tetraethyl-2,2'-bipyrrol (**17**) mit 3,4-Diethylpyrrol (**18**) erhält man den entsprechenden tetrapyrrolischen Liganden. Dieser wird nicht isoliert, sondern umgehend mit einer methanolischen Mangan(II)chlorid-Lösung umgesetzt. Dieser Eintopfvariante ist gegenüber einer Isolierung des Liganden der Vorzug zu geben, da eine nachträgliche Komplexierung aus ungeklärtem Grund nicht möglich ist (Schema 1).



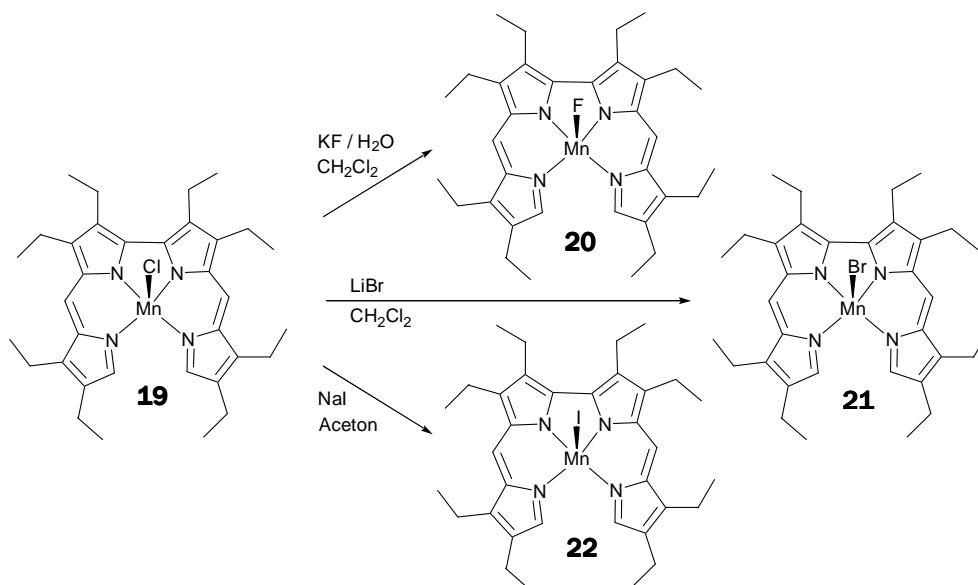
Schema 1: Synthese von OEBDPMnCl (**19**).

Bei der Optimierung dieser Reaktion stellte sich heraus, dass sowohl die Ansatzgröße als auch die Dauer der Aufarbeitung entscheidenden Einfluss auf die Ausbeute der Reaktion haben. Die Synthese kann nur im 100 mg-Maßstab durchgeführt werden, da größere Ansätze mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden sind. Durch veränderte Komplexierungsbedingungen und verkürzte Aufarbeitungszeiten konnte die Ausbeute auf 35% gesteigert werden. Die genauen Reaktionsbedingungen sind dem Experimentaltail zu entnehmen.

Für die Synthese der homologen Reihe der Halogenido-Derivate kann nicht auf literaturbekannte Methoden^[21] zurückgegriffen werden, da sich der offenkettige Komplex **19** in seinen Eigenschaften erheblich von analogen makrozyklischen Verbindungen wie TPPMnCl, OEPMnCl oder OECMnCl^{*} unterscheidet. Der übliche Einsatz von Halogenwasserstoffsäuren ist aufgrund der ausgeprägten Labilität des Komplexes gegenüber aciden Verbindungen ausgeschlossen. Der alternative Umweg über den entsprechenden schwach koordinierten

* TPP = Tetraphenylporphyrin-Dianion, OEP = Octaethylporphyrin-Dianion, OEC = Octaethylcorrol-Dianion

Perchlorato-Komplex scheitert an der Redox-empfindlichkeit des OEBDP-Liganden. Die Umsetzung des Komplexes mit Silberperchlorat unter den in der Literatur beschriebenen Bedingungen führt neben einem Großteil an Zersetzungsprodukten zum zyklischen Oxacorrrol-Derivat (siehe Kapitel 2.2.1). Somit mussten schonendere Bedingungen für die Synthese von OEBDPMnF (**20**), -Br (**21**) und -I (**22**) gefunden werden. Diese sind in Schema 2 dargestellt.



Schema 2: Umsetzung des OEBDPMnCl-Komplexes (**19**) zu den Homologen OEBDPMnF (**20**), OEBDPMnBr (**21**) und OEBDPMnI (**22**).

Aufgrund der hohen Stabilität der Mangan-Fluor-Bindung^[22] gelingt die Darstellung von OEBDPMnF (**20**) bereits durch mehrfache Extraktion einer Lösung von OEBDPMnCl (**19**) in Dichlormethan mit einer wässrigen Kaliumfluorid-Lösung. Eine Bildung des entsprechenden Hydroxido-Komplexes konnte anhand von IR-Daten (Fehlen einer OH-Bande) sowie mittels Kristallstrukturanalyse ausgeschlossen werden.

Für den Austausch des Chlorido-Liganden durch Bromid kann die unterschiedliche Löslichkeit von Magnesiumdichlorid und Magnesiumdibromid in Aceton ausgenutzt werden. Hierbei wird eine gesättigte Lösung von OEBDPMnCl (**19**) in Dichlormethan mit einer gesättigten Aceton-Lösung von Magnesiumdibromiddietherat versetzt, wobei Magnesiumdichlorid teilweise aus der Reaktionsmischung ausfällt und somit dem Gleichgewicht entzogen wird. Eine Alternative stellt die Verwendung von Lithiumbromid dar, da auch dieses eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweist. Dadurch wird Bromid in der Reaktion im großen Überschuss verfügbar und kann so den stärker gebundenen Chlorido-Liganden verdrängen. Diese Methode liefert deutlich bessere Ausbeuten, muss jedoch mehrfach wiederholt werden, um eine vollständige Umsetzung zu OEBDPMnBr (**21**) zu erhalten.

Der Iodido-Ligand kann unter *Finkelstein*-Bedingungen^[23] (d.h. Natriumiodid in Aceton) eingeführt werden. Die Verwendung von reinem Aceton hat zudem den Vorteil, dass in

Abwesenheit von Dichlormethan praktische keine unerwünschten Redoxreaktionen beobachtet werden.

Auf den oben beschriebenen Wegen können die Halogenido-Komplexe von OEBDPMn^{III} mit Ausbeuten zwischen 33 und 98% synthetisiert werden. Im Folgenden sollen die verwendeten Analysemethoden vorgestellt und die erhaltenen Daten speziell in Bezug auf die elektronische Struktur der Verbindungen diskutiert werden.

Analytik & Eigenschaften

Bei mononuklearen Mangan(III)-Komplexen handelt es sich um d⁴-Systeme, die damit prinzipiell einen Gesamtspin von $S = 0, 1$ oder 2 aufweisen können. Für Mangan(III)-Porphyrinoide ist bekannt, dass sie zumeist als high spin-Komplexe vorliegen.^[24] Um erste Anhaltspunkte über den Spinzustand der hier beschriebenen Verbindungsklasse zu erhalten, wurden zunächst NMR-Spektren der vier Substanzen aufgenommen. Hierbei stellt sich heraus, dass es sich um paramagnetische Verbindungen handelt, der low spin-Fall also ausgeschlossen werden kann. Da sich paramagnetische NMR-Spektren erheblich von denen diamagnetischer Verbindungen unterscheiden, sollen diese kurz erläutert werden.

NMR-Spektroskopie

Ein entscheidender Unterschied von diamagnetischen zu paramagnetischen Verbindungen in Bezug auf ihre NMR-Spektren liegt in der Relaxationszeit der jeweils untersuchten Kerne. Durch die Anwesenheit ungepaarter Elektronen im System, deren magnetisches Moment um beinahe drei Größenordnungen höher ist als das magnetische Kernmoment^[25], wird die longitudinale Relaxationszeit T_1 stark verkürzt. Dies führt zu einer Verbreiterung der Signale und zugleich zu einem Verschwinden der Feinstruktur, d.h. der Aufspaltung in Multipletts durch Kopplung mit benachbarten Kernen. Die Linienbreite weist dabei näherungsweise eine Abstandsabhängigkeit von r^{-6} vom paramagnetischen Zentrum auf. Dementsprechend verbreitert sich das NMR-Signal umso stärker, je näher der betrachtete Kern dem Zentralmetall ist. Ein weiterer Unterschied liegt in der chemischen Verschiebung, welche deutlich größere Werte annimmt und nicht mehr charakteristisch für bestimmte chemische Gruppen ist. Sie setzt sich zusammen aus einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Anteil, wobei letzterer zumeist deutlich überwiegt. Der paramagnetische Term beschreibt dabei die durch Spindelokalisation verursachte Verschiebung und kann wiederum aufgeteilt werden in einen Kontakt- und einen Pseudokontaktterm.

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{dia}} + \delta_{\text{para}} = \delta_{\text{dia}} + \delta_{\text{kontakt}} + \delta_{\text{dipol}}$$

mit δ_{dia} = diamagnetischer Anteil, δ_{kontakt} = Kontaktterm, δ_{dipol} = dipolarer Anteil (o.a. Pseudokontaktterm)

Ersterer beschreibt die Kopplung an das paramagnetische Zentrum über kovalente Bindungen und wird unterteilt in einen σ - und einen π -Anteil. Der Pseudokontakt- oder dipolare Term stellt die Kopplung über den Raum dar.^[26] Erschwert wird die Interpretation dadurch, dass Kontakt- und Pseudokontaktanteil in entgegengesetzte Richtungen wirken können und Vorhersagen über den Mechanismus der Spindelokalisation zudem sehr schwierig sind. Die Aufnahme von ^{13}C -Spektren gestaltet sich aus eben denselben Gründen erheblich aufwändiger und ist somit nicht mehr zur Routineanalytik zu zählen. Sie konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Für den konkreten Fall porphyrinoider Systeme ist bekannt, dass direkt pyrrolisch gebundene Protonen am stärksten verbreitert und häufig in die entgegengesetzte Richtung von indirekt gebundenen Protonen verschoben sind.^[14] Protonen, die über eine C-C-Bindung mit dem aromatischen System verknüpft sind und in Hyperkonjugation mit diesem stehen, weisen wiederum eine deutlich größere chemische Verschiebung auf, als weiter entfernte Alkylreste. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums von OEBDPMnCl (**19**) sollen die für diesen Verbindungstyp charakteristischen Merkmale exemplarisch erläutert werden.

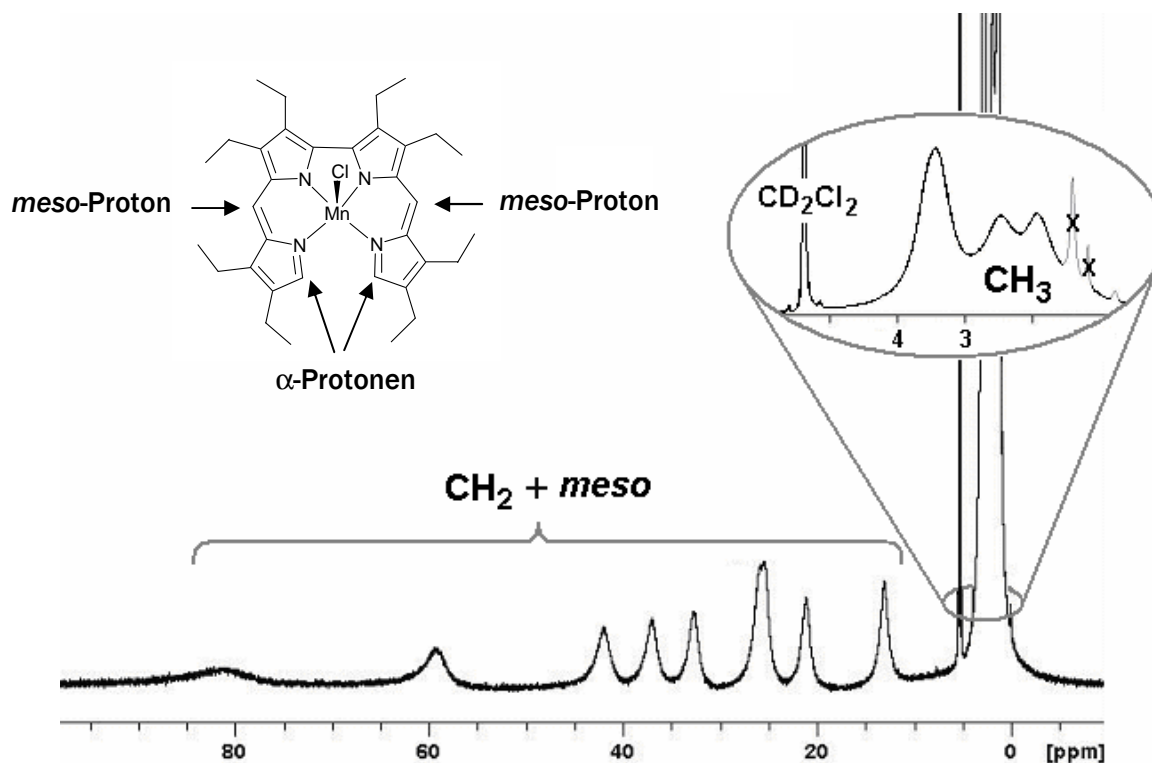


Abbildung 6: ^1H -NMR-Spektrum von OEBDPMnCl (**19**) (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT) mit Zuordnung der Signale zu den unterschiedlichen Protonengruppen des Komplexes.

Die Signale im Spektrum lassen sich nach der chemischen Verschiebung in zwei verschiedene Gruppen einteilen. Drei Signale im Bereich von 0 bis 10 ppm besitzen Integrale von 12 und 2×6 und werden von den Methylprotonen verursacht, die jeweils paarweise identisch sind und somit zusammen nur ein Signal erzeugen. Durch den relativ großen Abstand der Methylgruppen zum paramagnetischen Zentrum sowie zum π -System sind die Signale nur mäßig verbreitert und weisen eine geringe Verschiebung auf.

Im Tieffeldbereich von 10 bis 100 ppm finden sich neun weitere Signale, die aufgrund ihrer starken chemischen Verschiebung von Protonen erzeugt werden müssen, die in Kontakt zum konjugierten System stehen. Dazu zählen die *meso*-Protonen, die direkt an das aromatische Grundgerüst gebunden sind und auch die Methylenprotonen, die über Hyperkonjugation mit dem π -System wechselwirken (Abbildung 6). Die Anzahl von neun Signalen einer jeweiligen Intensität von zwei lässt sich mit der Symmetrie des Komplexes erklären. Die beiden Dipyririn-Einheiten sind durch eine (genäherte) Spiegelebene senkrecht zur Molekülebene NMR-spektroskopisch ununterscheidbar (Abbildung 7). Somit ergeben sich paarweise zusammenfallende Signale für *meso*- und Ethylprotonen. Die Methylenprotonen einer jeden Gruppe verhalten sich jedoch zueinander diastereotop, da die Halbräume oberhalb und unterhalb des aromatischen Systems durch den Axialliganden unterscheidbar werden.

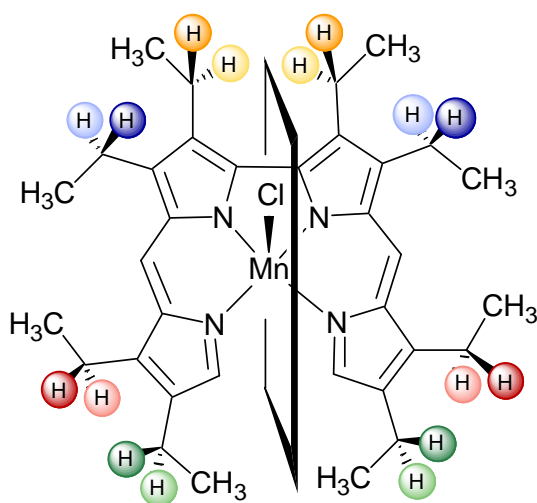


Abbildung 7: Genäherte Spiegelebene senkrecht zur Molekülebene und diastereotope Protonen am Beispiel von OEBDPMnCl (**19**). Protonen, die ein Signal erzeugen, sind in der gleichen Farbe unterlegt.

Jeweils zwei Signale lassen sich demnach den zwei diastereotopen Positionen von zwei paarweise gleichen Methylen-Gruppen zuordnen. Somit erhält man acht Methylen-Signale sowie ein weiteres für die Protonen in *meso*-Positionen. Eine Unterscheidung dieser Signale ist an dieser Stelle nicht möglich, da aufgrund der schnellen Relaxationszeit kein ^1H -COSY-Spektrum erhalten werden kann. Die α -Protonen sind durch ihren deutlich geringeren Abstand vom paramagnetischen Zentrum vermutlich so stark verbreitert, dass sie nicht detektiert werden können.

Ein Vergleich der Halogenido-Komplexe zeigt eine klare Tendenz zunehmender Spindelokalisation auf den Bidipyrin-Liganden innerhalb der homologen Reihe (Abbildung 8).

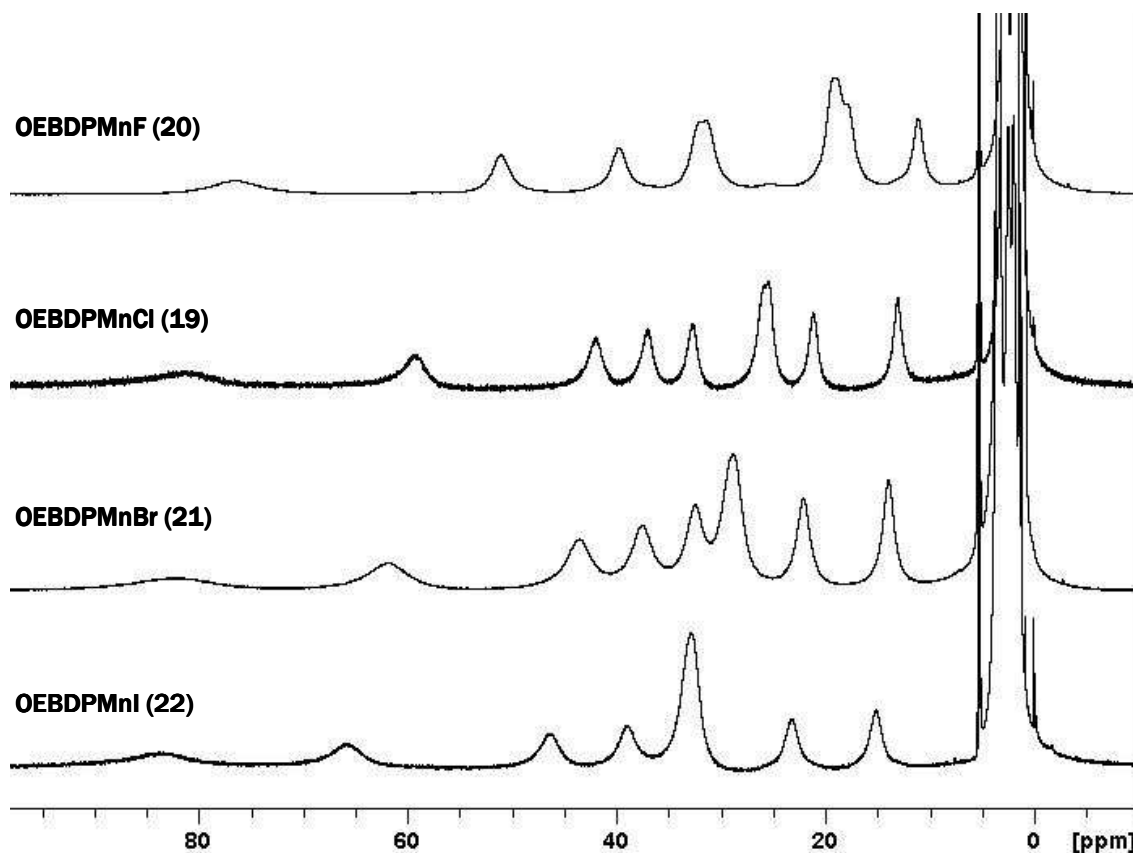


Abbildung 8: ^1H -NMR-Spektren der OEBDPMn^{III}-Halogenido-Komplexe (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT).

Vermutlich ist dies auf eine Schwächung der Bindung zum Axialliganden zurückzuführen, was üblicherweise das *doming** in Lösung geringer werden lässt.^[27] Eine bessere σ - und auch π -Überlappung des Bidipyrin-Liganden mit den d-Orbitalen des Metallzentrums würden die Spindelokalisation begünstigen und somit zu einer größeren chemischen Verschiebung führen.

SQUID-Magnetometrie^[28]

Eine weitere wichtige Methode zur Analyse paramagnetischer Verbindungen stellt die Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität dar. Dazu wird die Substanz in ein externes Magnetfeld eingebracht und die resultierende Magnetisierung der Probe gemessen. Anhand des beobachteten Verhaltens kann die Verbindung in eine der folgenden fünf unterschiedlichen Substanzklassen eingeteilt werden. Man unterscheidet i. allg. Diamagneten, Paramagneten, Ferromagneten, Antiferromagneten und Ferrimagneten. Dabei dienen die ersten beiden vor allem zur Beschreibung von molekularen Verbindungen, letztere besonders zur Klassifizierung von Festkörpern.^[29]

* Als *doming* wird in der Porphyrinchemie die Auslenkung des Zentralatoms aus der Porphyrinebene heraus in Richtung des fünften (axialen) Liganden bezeichnet.

Diamagneten zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Gegensatz zu den anderen Verbindungstypen eine Suszeptibilität aufweisen, die temperaturunabhängig ist. Bis auf das Wasserstoffatom enthält jede Materie auch einen diamagnetischen Anteil, der aus den vorhandenen Elektronenpaaren resultiert. Die Stärke der diamagnetischen Wechselwirkung mit einem angelegten Magnetfeld ist dabei näherungsweise proportional zum Molekulargewicht der Materie. Die Gesamtsuszeptibilität χ einer paramagnetischen Substanz setzt sich demnach zusammen aus einem paramagnetischen und einem diamagnetischen Anteil:[30]

$$\chi = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}} = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}}(\text{Metall-Kern-e}) + \chi_{\text{dia}}(\text{Liganden}) + \chi_{\text{dia}}(\text{Ionen}) + \chi_{\text{dia}}(\text{Solvat})$$

mit χ_{para} = paramagnetischer Anteil, χ_{dia} = diamagnetischer Anteil

Die gemessenen Suszeptibilitäten werden deshalb zunächst diamagnetisch korrigiert, d.h. der diamagnetische Anteil wird abgezogen, wobei entsprechende Korrekturterme tabelliert sind. Erst anschließend wird das magnetische Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur analysiert.* Bei paramagnetischen Verbindungen kann durch die Messung der Suszeptibilität die Anzahl ungepaarter Elektronen pro Molekül bestimmt werden. Normalerweise wird dazu die molare Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Ideale Paramagneten folgen dabei dem *Curie-Gesetz*:

$$\chi = C/T$$

mit C = Curie-Konstante, T = absolute Temperatur

In realen Systemen kommt es hingegen aufgrund von kooperativen Effekten, *Zeemann-Wechselwirkungen* sowie *Spin-Bahn-Kopplung* häufig zu Abweichungen von diesem idealen Verhalten. Schwachen intermolekularen Wechselwirkungen kann dabei durch Modifikation des *Curie-Gesetzes* Rechnung getragen werden. Dazu wird bei der Herleitung des Gesetzes ein Störungsterm eingeführt, welche nach Vereinfachung zu dem sogenannten *Curie-Weiss-Gesetz* führt:

$$\chi = C/(T-\theta)$$

mit θ = Weiss-Konstante

* Bei Verbindungen, die eine Wechselwirkung des Grundzustandes mit einem nahen angeregten Zustand aufweisen, wird die Suszeptibilität zudem gegen den daraus resultierenden temperaturunabhängigen Beitrag TIP (temperature independent paramagnetism) korrigiert.[31]

Durch Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur kann man sehr einfach zwischen den beschriebenen Substanzklassen unterscheiden (Abbildung 9).

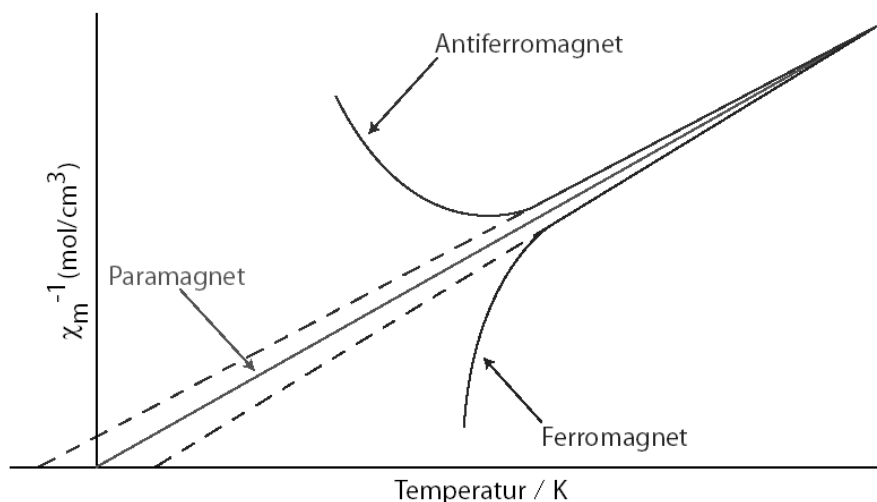


Abbildung 9: Auftragung der inversen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Paramagneten, einen Ferromagneten und einen Antiferromagneten.^[32] Die gestrichelten Linien zeigen die Abweichung der Hochtemperaturdaten vom paramagnetischen Fall an.

In der Literatur findet man häufig als charakteristische Größe einer Probe das magnetische Moment. Dieses ergibt sich aus dem *Langevin*-Ausdruck, der die *Curie*-Konstante definiert und zudem die molare Suszeptibilität χ_{mol} mit dem magnetischen Moment μ verbindet:

$$\chi_{\text{mol}} = \mu^2 N \mu_B^2 / 3 k_B T$$

mit N = Avogadro-Konstante, μ_B = Bohrsches Magneton, k_B = Boltzmann-Konstante,
 T = absolute Temperatur

Das magnetische Moment setzt sich allgemein zusammen aus einem Bahn- und einem Spin-Anteil gemäß

$$\mu_{S+L} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}$$

mit S = Gesamtspinmoment, L = Gesamtbahndrehimpuls

Bei den Verbindungen der ersten Übergangsmetallreihe handelt es sich um Verbindungen mit relativ geringem Bahnmoment. Für solche Substanzen wird in erster Näherung die spin only-Formel verwendet:

$$\mu_S = [4S(S+1)]^{1/2} = [4(n/2)(n/2+1)]^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2}$$

mit n = Anzahl ungepaarter Elektronen

Aus dieser kann bei bekanntem magnetischen Moment direkt die Anzahl ungepaarter Elektronen n pro Molekül ermittelt werden. Tabelle 1 zeigt die spin only-Werte für verschiedene Multiplizitäten.

Tabelle 1: Spin only-Werte für verschiedene Anzahlen n ungepaarter Elektronen (Multiplizität).

	$n = 1$ (2)	$n = 2$ (3)	$n = 3$ (4)	$n = 4$ (5)	$n = 5$ (6)
μ / μ_B	1.73	2.83	3.88	4.90	5.92

Die hier untersuchten Halogenderivate weisen μ_{eff} -Werte von 4.80, 4.89, 4.85 und 4.86 μ_B auf. Gemäß der obigen Tabelle ergibt sich damit eine Zahl von vier ungepaarten Elektronen pro Molekül.* Dies entspricht dem erwarteten high spin-Zustand, der bereits zu Beginn diskutiert wurde.

In der Auftragung von $1/\chi$ gegen T kann man zudem erkennen, dass es sich um reine Paramagneten handelt, die keinerlei ferro- oder antiferromagnetische Kopplung aufweisen (Abbildung 10). Die erhaltenen Ursprungsgeraden zeigen zudem, dass die Verbindungen mit dem einfachen Curie-Gesetz hinreichend beschrieben werden und intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigbar gering sind.

* Die geringen Abweichungen von dem spin only-Wert können nicht mit Spin-Bahn-Kopplung erklärt werden, da diese zu einem höheren Wert führen sollte.^[31] Ursache sind vermutlich Wägefehler sowie Ungenauigkeiten der diamagnetischen Korrektur.

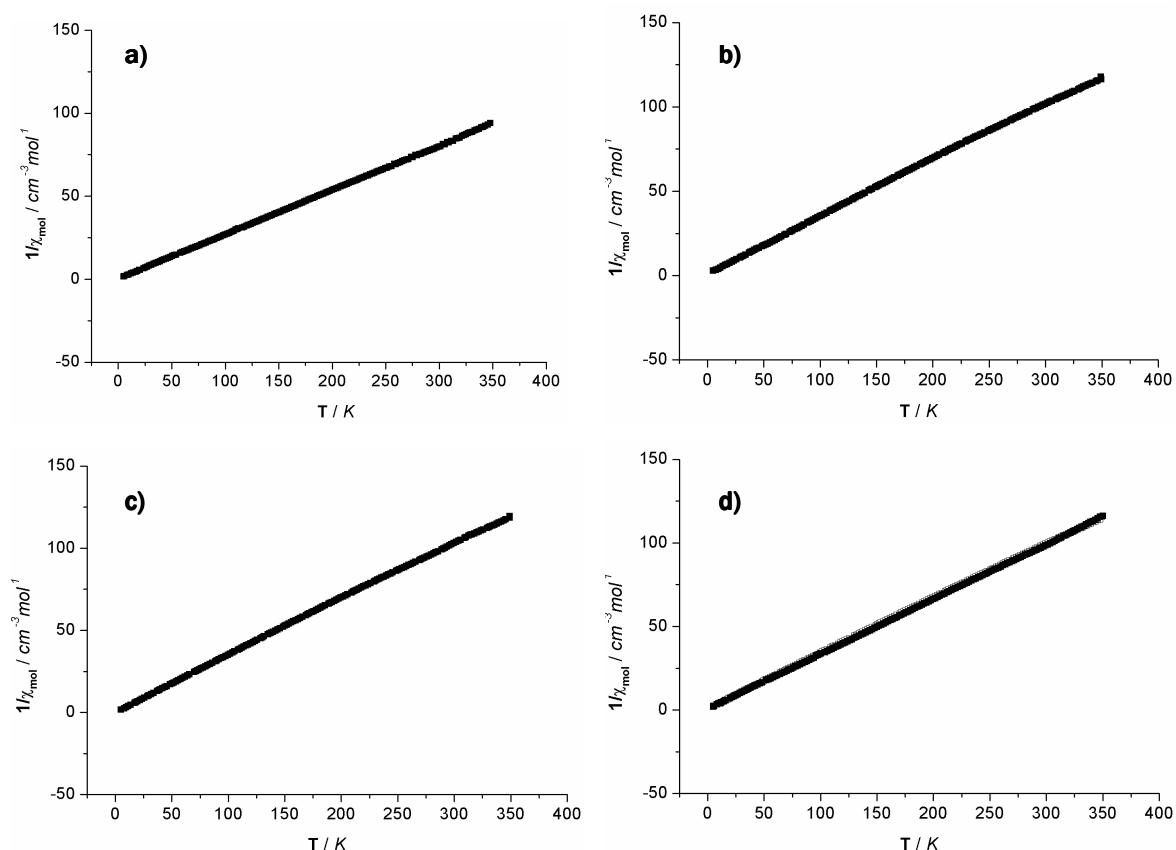


Abbildung 10: Suszeptibilitäts-Messungen in der Auftragung von $1/\chi$ gegen T für die Verbindungen a) OEBDPMnF (**20**), b) OEBDPMnCl (**19**), c) OEBDPMnBr (**21**) und d) OEBDPMnI (**22**).

Um einen genaueren Einblick in die Elektronenstruktur der Verbindungen zu erhalten, wurden zudem Hochfeld- und Hochfrequenz-EPR-Messungen durchgeführt.

HFEPR

Bei den hier vorliegenden high spin-Mangan(III)-Verbindungen handelt es sich um sogenannte integer spin- bzw. non-Kramers-Systeme. Sie weisen einen ganzzahligen Gesamtspin auf und können normalerweise nicht mit konventioneller EPR untersucht werden. Durch die Nullfeldaufspaltung (in diesem Fall näherungsweise axialsymmetrisch) wird die Entartung des Grundzustands-Multipletts (hier $S = 2$, d.h. Quintett) aufgehoben, was abhängig vom Vorzeichen des Nullfeldaufspaltungsparameters D zu einem Grundzustands-Singulett ($|S, M_S\rangle = |2, 0\rangle$ für $D > 0$) oder einem Grundzustands-Dublett ($|S, M_S\rangle = |2, +2\rangle$ und $|2, -2\rangle$ für $D < 0$) führt (Abbildung 11).

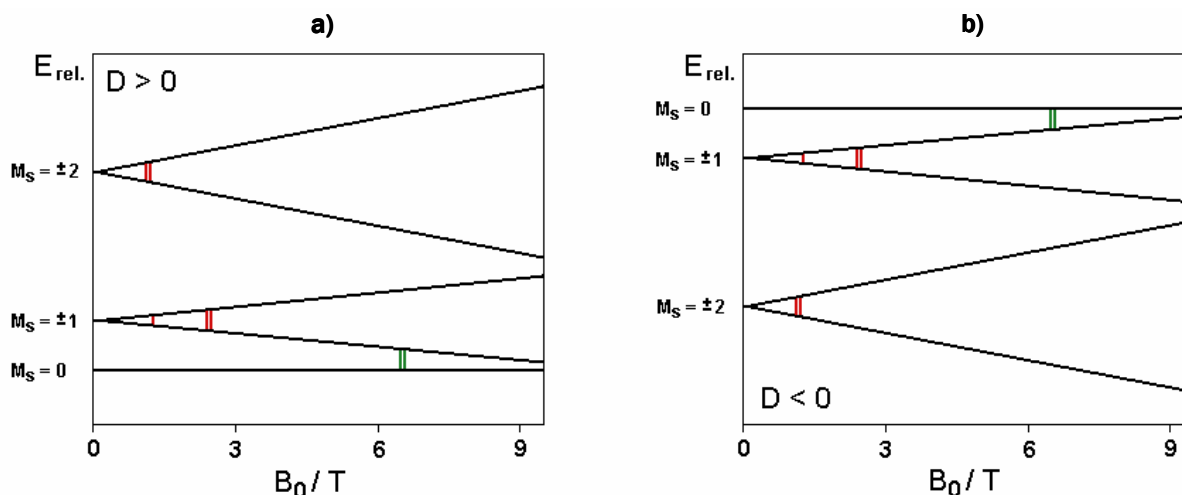


Abbildung 11: Simulierte Energien der Spin-Unterniveaus als Funktion des Magnetfeldes für den Spinzustand $S = 2$ unter der Annahme eines axialen Nullfeldaufspaltungstensors mit a) $D = 10 \text{ cm}^{-1}$ bzw. b) $D = -10 \text{ cm}^{-1}$ und isotropem $g = 2.00$. Die einfachen Linien repräsentieren die Energie eines Mikrowellen-Quants von 35 GHz, die doppelten Linien entsprechen der Energie eines Quants mit 95 GHz. Grüne Linien stellen formal erlaubte Übergänge, rote Linien normalerweise verbotene Übergänge dar.^[33]

Im ersten Fall hat das Anlegen eines externen Magnetfeldes keinen Einfluss auf den Grundzustand. Ein erlaubter Übergang müsste also zwischen Grund- und angeregtem Zustand stattfinden ($|2,0\rangle \rightarrow |2,-1\rangle$ oder $|2,+1\rangle$). Im Falle von $D < 0$ spaltet der Grundzustand im Magnetfeld auf in $|2,-2\rangle$ und $|2,+2\rangle$. Ein Übergang innerhalb des Grundzustands wäre also energetisch möglich, widerspricht jedoch der Auswahlregel von $|\Delta M_S| = 1$ und ist somit verboten. Erlaubte Übergänge müssen also auch in diesem Fall zwischen den Zuständen stattfinden. Ist die Nullfeldaufspaltung größer als die im konventionellen EPR verwendete Mikrowellenfrequenz*, so kann keine Resonanz erzielt werden bzw. nur mit Magnetfeldern, die in Standard-EPR-Spektrometern nicht zur Verfügung stehen. Um dennoch EPR-Spektren solcher Verbindungen zu erhalten, ist die offensichtliche Lösung der Einsatz von Hochfeld- und Hochfrequenz-EPR-Spektrometern. Da für porphyrinoide Mangan(III)-Komplexe bekannt ist, dass sie zumeist nur mit HFEPR untersucht werden können^[34], wurde für die hier beschriebenen Systeme zunächst sichergestellt, dass sie unter konventionellen Bedingungen EPR-silent sind und anschließend HFEPR-Messungen an der Chlorido-, Bromido- und Iodido-Verbindung durchgeführt. Die Durchführung der Messungen und Auswertung der Ergebnisse erfolgte durch Herrn Dr. Jurek Krzystek vom National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, Tallahassee, USA. In Abbildung 12a sind die Pulverspektren der Verbindungen OEBDPMnCl (**19**), -Br (**21**) und -I (**22**) gezeigt.

* X-Band $\sim 9 \text{ GHz}$ (0.3 cm^{-1}), Q-Band $\sim 36 \text{ GHz}$ (1.2 cm^{-1}).

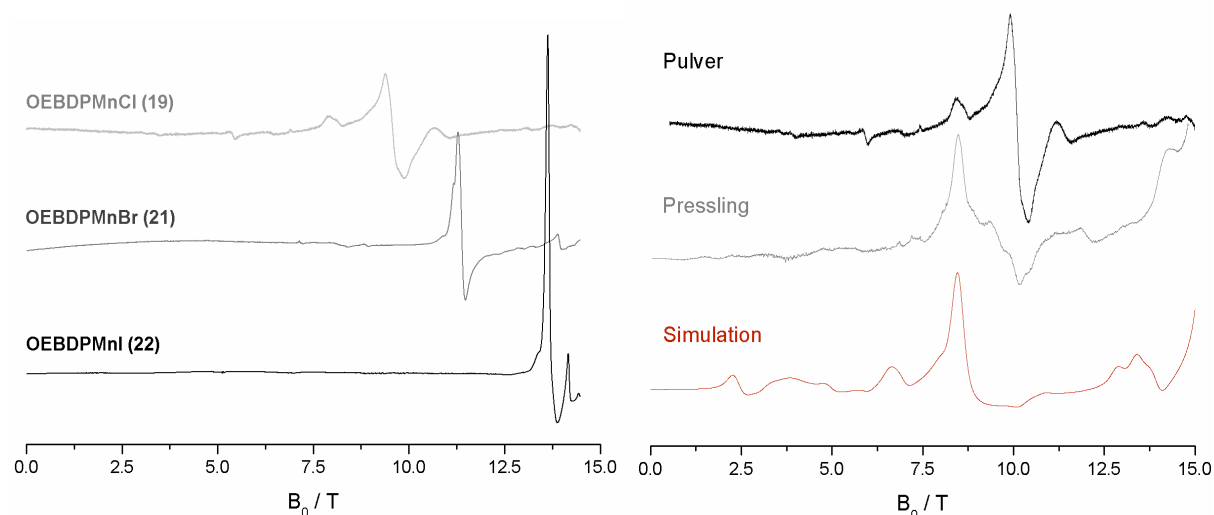


Abbildung 12: a) Pulverspektren der Verbindungen OEBDPMnCl (**19**, 406 GHz, 10 K), OEBDPMnBr (**21**, 419 GHz, 10 K) und OEBDPMnI (**22**, 406 GHz, 10 K); b) Vergleich der HFEPR-Spektren von OEBDPMnCl (**19**, 422 GHz, 10 K), gemessen am Pulver (oben) und im Pressling (Mitte) mit entsprechender Simulation (unten).

Bei allen drei Komplexen wird das Spektrum von einem besonders starken Signal bei 9.6, 11.4 und 13.7 T dominiert, welches auf den parallelen Übergang $|S, M_S\rangle = |2, -2\rangle \rightarrow |2, -1\rangle$ zurückzuführen ist.^[35] Für die Substanzklasse der Mangan(III)-Porphyrinoide wie auch für andere ist bekannt, dass es bei der Messung loser Pulverproben zu einer Ausrichtung der Mikrokristalle im Feld kommen kann.^[33, 36] Dabei orientieren sich die Kristalle dergestalt, dass die Achse, welche die maximale Nullfeldaufspaltungsanisotropie aufweist, parallel zum Feld steht. Dieser als *torquing* bezeichnete Effekt führt dazu, dass man keine perfekten Pulverspektren erhält, sondern Spektren, die vielmehr denen von Einkristallmessungen entsprechen. In diesen sind lediglich parallele Übergänge zu sehen, wobei man häufig neben dem erlaubten Übergang $|2, -2\rangle \rightarrow |2, -1\rangle$ auch partiell erlaubte mit $|\Delta M_S| > 1$ findet. Um Orientierungen der Mikrokristalle einzuschränken, wurden Pulverproben zu Tabletten gepresst und erneut vermessen. Abbildung 12b zeigt die Spektren von Pulver und Pressling der Substanz **19** mit der zugehörigen Simulation im Vergleich. Darin erkennt man deutlich, dass das dominante Signal bei 10.0 T im Pressling stark an Intensität verliert. Zusätzlich wird das Signal bei 7.3 T intensiver. Vergleicht man die experimentell erhaltenen Spektren mit den Simulationen, so findet man eine deutlich bessere Übereinstimmung für die an den Presslingen durchgeführten Messungen.

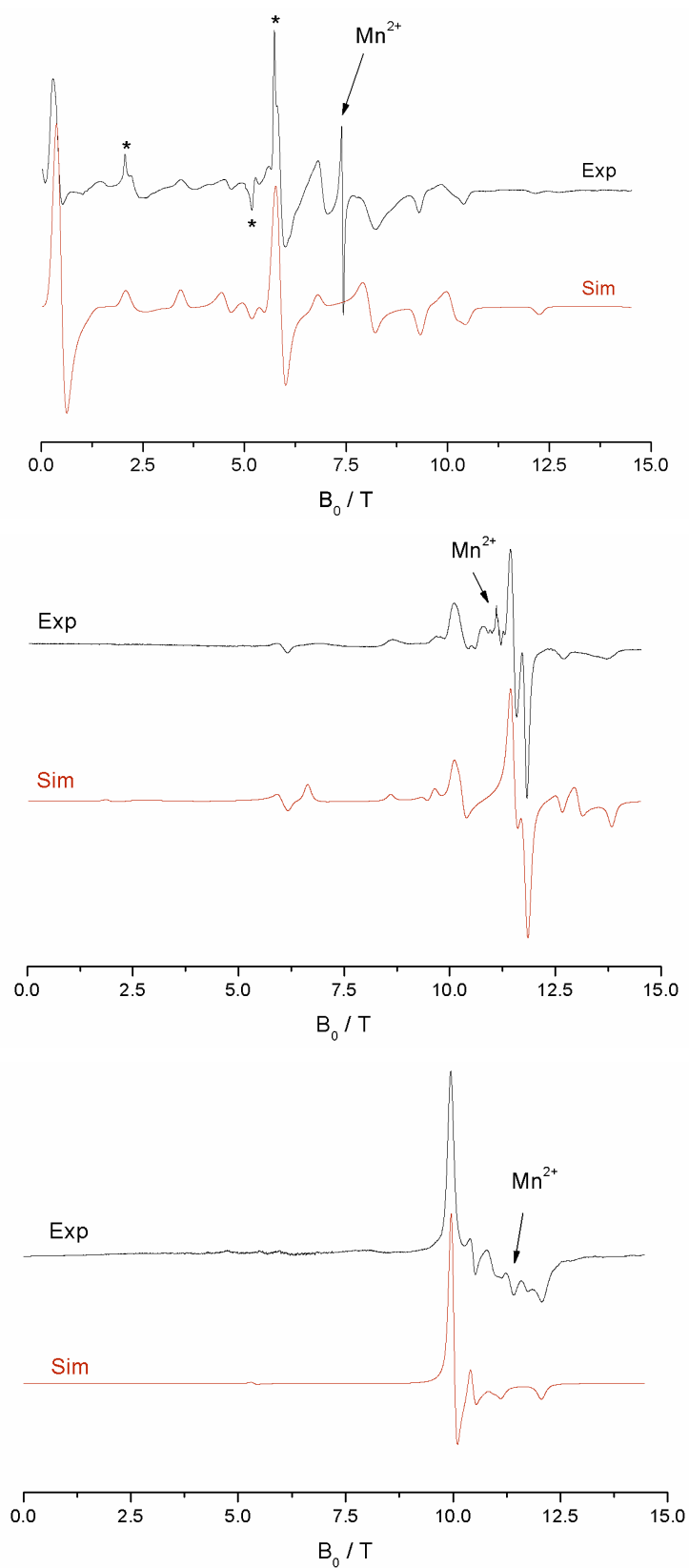


Abbildung 13: HFEPR-Spektren von OEBDPMnCl (**19**, 208 GHz, 40 K) und OEBDPMnBr (**21**, 312 GHz, 20 K) in Dichlormethanolösung sowie OEBDPMnI (**22**, 302 GHz, 5 K) im Pressling mit den entsprechenden Simulationen. Verunreinigungen durch Zersetzungsprodukte sind mit * gekennzeichnet.

Da für die beiden erstgenannten Verbindungen keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden konnten, wurden zusätzlich Messungen an den in Dichlormethan gelösten Substanzen durchgeführt. Dabei zersetzt sich insbesondere im Fall von OEBDPMnCl (**19**) und OEBDPMnI (**22**) ein nicht unerheblicher Teil der Probe unter Freisetzung unterschiedlicher Abbauprodukte wie auch Mn^{2+} , welches deshalb als sehr starkes Signal in den Lösungsspektren auftaucht. Dafür wurden von **22** im Pressling Spektren erhalten, die keinerlei durch torquing verursachte Signale aufweisen und mit den simulierten Spektren sehr gut übereinstimmen. In Abbildung 13 sind die experimentellen und simulierten Spektren der drei Verbindungen dargestellt.

Aus den Simulationen, welche jeweils für Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen durchgeführt wurden, konnten der Nullfeldaufspaltungsparameter D und die Rhombizität E ermittelt werden. Diese sind zusammen mit den weiteren verwendeten Parametern des Spin-Hamilton-Operators in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Parameter des Spin-Hamilton-Operators der Spektren-Simulationen von OEBDPMnCl (**19**), OEBDPMnBr (**21**) und OEBDPMnI (**22**) für die Messungen in Dichlormethanlösung (**19** und **21**) bzw. am Pressling (**22**).

	OEBDPMnCl (19)	OEBDPMnBr (21)	OEBDPMnI (22)
T / K	40	20	6
ν / GHz	208	312	302
D / T (cm^{-1})	-2.45 (-2.29)	-1.5 (-1.40)	+0.48 (+0.45)
E / T (cm^{-1})	-0.24 (-0.22)	-0.09 (-0.084)	0 (0)
$g_{x,y}, g_z$	2.00, 2.00	2.00, 2.00	2.02, 2.03
ΔB_{pp} / G	1000 (iso)	700 (iso)	600 (xy), 800 (z)

Innerhalb der homologen Reihe erkennt man eine deutliche Abnahme des absoluten Wertes des D -Parameters von Chlorido- (**19**) zu Iodido-Komplex (**22**). Zusätzlich wechselt das Vorzeichen beim Übergang von Bromido- (**21**) zu Iodido-Verbindung (**22**) von negativ nach positiv. Diese signifikante Veränderung von D ist auf die Einführung immer größerer Schweratome in die Koordinationssphäre des Mangans zurückzuführen. Diese haben aufgrund der steigenden Spin-Bahn-Kopplung einen zunehmenden Einfluss auf die Nullfeldaufspaltung des Manganzentrums.^[37] In der Literatur ist dieser Effekt für verschiedene Systeme beschrieben und führt von OEPmCl zu OEPmBr zu einer Abnahme der absoluten Nullfeldaufspaltung von -2.40 cm^{-1} (OEPmCl) zu -1.07 cm^{-1} (OEPmBr).^[38] Im Falle von CyclamMnX₂ wird ebenfalls von einem Vorzeichenwechsel des Nullfeld-aufspaltungsparameters D für den Übergang von $X = \text{Br}$ (-1.17 cm^{-1}) nach $X = \text{I}$ ($+0.60 \text{ cm}^{-1}$) berichtet.^[39] Die Autoren ziehen dabei als Erklärung für den Vorzeichenwechsel Konfigurationswechselwirkungen (CI) heran, die stets einen positiven Beitrag

zum Nullfeldaufspaltungsparameter D besitzen, welcher einem mittels Ligandenfeldtheorie vorhergesagten negativen Beitrag gegenübersteht. Dieser negative Anteil ist innerhalb der homologen Reihe von Chlorido-, Bromido- und Iodido-Komplex in erster Näherung konstant, wohingegen der positive Cl -Beitrag mit dem Quadrat des Spin-Bahn-Kopplungsparameters des Axialliganden zunimmt. Dementsprechend wird dieser Beitrag für Schweratome besonders groß. Der mittels Ligandenfeldtheorie vorhergesagte negative Beitrag wird infolgedessen innerhalb der homologen Reihe von Chlorido-, Bromido- und Iodido-Komplex immer stärker kompensiert und für letzteren sogar von dem Cl -Anteil übertroffen, was wiederum den Vorzeichenwechseln des Parameters D von negativ nach positiv bewirkt.^[39a]

IR-Spektroskopie

Von den beschriebenen Verbindungen wurden zudem IR-Spektren aufgenommen. Neben den Alkylbanden bei ca. 3000 cm^{-1} sowie diversen Gerüstschrwingungen im finger print-Bereich sind besonders die Mangan-Halogen-Schwingungen von Interesse, da diese in der Regel weitestgehend isoliert im Wellenzahlenbereich zwischen 100 und 500 cm^{-1} auftauchen. Anhand der Spektren kann somit die direkte Bindung zwischen Metall und Axial-ligand nachgewiesen werden. Zudem liefert die Wellenzahl der entsprechenden Schwingung eine Information über die Bindungsstärke im vorliegenden Komplex. Für die diskutierten Komplexe wurden die in Tabelle 3 gelisteten Banden gefunden, die jeweils der Mangan-Halogen-Schwingung zugeordnet werden können.

Tabelle 3: Schwingungsbanden der Mangan-Halogen-Bindung für $\text{OEBDPMn}^{\text{III}}\text{X}$ sowie ausgewählte Literaturwerte vergleichbarer Verbindungen (KBr, in Wellenzahl $/\text{cm}^{-1}$). TPP = Tetraphenylporphyrin-Dianion, PP = Porphyrin-Dimethylester-Dianion.

Axialligand (Komplex)	OEBDPMnX	PPMnX ^[40]	TPPMnX ^[41]	anorg. Salze ^[42]
F (20)	445	462	-	407
Cl (19)	277	262	273	241, 262
Br (21)	249	211	233	237, 243
I (22)	241	190	-	-

Innerhalb der homologen Reihe erkennt man eine deutliche Abnahme der Schwingungsfrequenz mit steigender Periode. Dies ist auf die größere effektive Masse der höheren Halogenide zurückzuführen, die gemäß der Näherung des harmonischen Oszillators mit einer sinkenden Wellenzahl einhergeht:

$$\Delta E = h\nu = \hbar (k/\mu)^{1/2}$$

mit \hbar = Dirac-Konstante, k = Kraftkonstante (Bindungsstärke), μ = reduzierte Masse

Der Trend innerhalb der homologen Reihe entspricht demnach für die Fluorido- **20**, Chlorido- **19** und Bromido-Verbindung **21** den Erwartungen, weicht jedoch für den Iodido-Komplex **22** deutlich ab. Eine mögliche Erklärung dafür wäre die Kopplung dieser Schwingung an eine andere Mode geringerer Wellenzahl.* Die Schwingung dürfte dann nicht mehr isoliert betrachtet werden, sondern könnte nur in Verbindung mit der gekoppelten Schwingung interpretiert werden. Die Frequenzen der beiden Schwingungen würden dabei um den gleichen Betrag jedoch in entgegengesetzte Richtung verschoben, sodass bei Kenntnis beider Schwingungsbanden ein Abschätzen der hypothetisch entkoppelten Einzel-schwingungen möglich wäre. Da sich entgegen den Erwartungen im Messbereich von 100 - 500 cm⁻¹ noch weitere intensive Schwingungsbanden befinden, erscheint eine solche Interpretation nicht ausgeschlossen. Ein eindeutiger Nachweis der Ursachen für diese Frequenzverschiebung steht jedoch noch aus.

UV-Vis-Spektroskopie

In der Porphyrinchemie wird zur Interpretation der UV-Vis-Spektren in aller Regel das 4-Orbital-Modell^[43] von *Gouterman* herangezogen. Dieses basiert auf der Annahme, dass die Hauptbanden durch Übergänge zwischen vier Orbitalen zustande kommen, den beiden obersten gefüllten und den energetisch niedrigsten unbesetzten. Da zwei der vier Übergänge in die entsprechenden angeregten Zustände verboten sind, lassen sich Porphyrin-Spektren allgemein in zwei Bereiche einteilen: Der sichtbare Bereich, in dem sich die schwachen Q-Banden befinden, welche aufgrund von gegenseitiger Auslöschung der Übergangsmomente verboten sind, sowie der UV-Bereich, der die sehr intensive(n) Soret- oder B-Bande(n) aufweist (Abbildung 14). Die Phänomenologie dieser Porphyrin-Spektren findet man ebenfalls bei Derivaten wie beispielsweise Chlorinen, Corrolen, Corrophycenen und Porphycenen^[44] und so lässt sich das 4-Orbital-Modell unter Einbeziehung der veränderten Symmetrie und Erweiterung auf fünf Grenzorbitale auch auf die oben genannten Porphyrinoide übertragen und auf Metallkomplexe erweitern.^[45]

* Eine ausführliche Erklärung gekoppelter Schwingungen ist Kapitel 2.2.1 dieser Arbeit zu entnehmen.

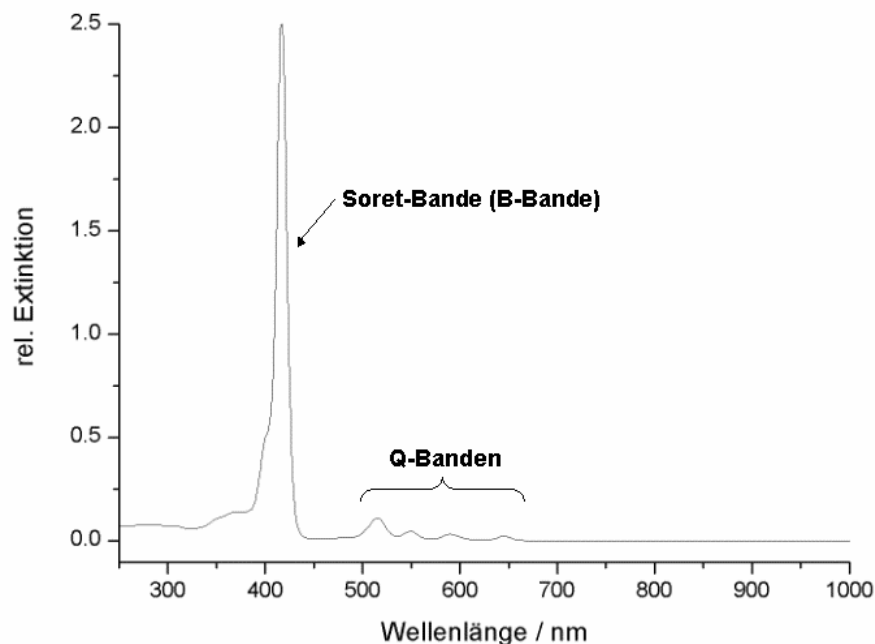


Abbildung 14: UV-Vis-Spektrum von Tetraphenylporphyrin (CH_2Cl_2 , RT).

In der Literatur findet man vornehmlich quantenchemische Berechnungen zu den freien Basen und deren Spektren, wobei der Einbau verschiedener Metalle nachträglich in Form einer Störung berücksichtigt werden kann. Da es sich bei den hier behandelten Verbindungen um open shell-Komplexe handelt, deren quantenmechanische Untersuchung nicht trivial ist, wurden zunächst die freien Liganden geometrioptimiert und die Molekülorbitale berechnet*, um diese mit den Literaturdaten zu vergleichen. Als Referenzsystem bietet sich hierbei das Corrphycen (**23**) an, da es zum einen in der anionischen Form zweifach negativ geladen vorliegt und zudem eine ähnliche Symmetrie besitzt. Abbildung 15 zeigt die Grenzorbitale des Corrphycens (**23**) im Vergleich zu denen der freien Bidipyrin-Base (**24**).

Obwohl es sich bei den beschriebenen Bidipyrin-Komplexen um azyklische Verbindungen handelt, sind die Liganden-Grenzorbitale nahezu identisch. Man erkennt zudem, dass sich die besetzten Orbitale weitestgehend entsprechen. Bei den unbesetzten hingegen sind jeweils LUMO und LUMO+1 miteinander vergleichbar. Das überrascht nicht weiter, wenn man die Verdrillung des Bidipyrins **24** im Vergleich zum Corrphycen **23** berücksichtigt. Diese bewirkt neben einer Erniedrigung der Symmetrie auch eine Veränderung der relativen Energien der Orbitale zueinander. Da jedoch Übergänge zwischen allen Orbitalen stattfinden können, sollten die resultierenden Spektren dennoch miteinander vergleichbar bleiben. Anhand des Unterschiedes können dann Informationen über die tatsächliche Lage der Energieniveaus erhalten werden.

* Niveau: B3LYP/SV(P), berechnet mit dem Programmpaket *orca*.

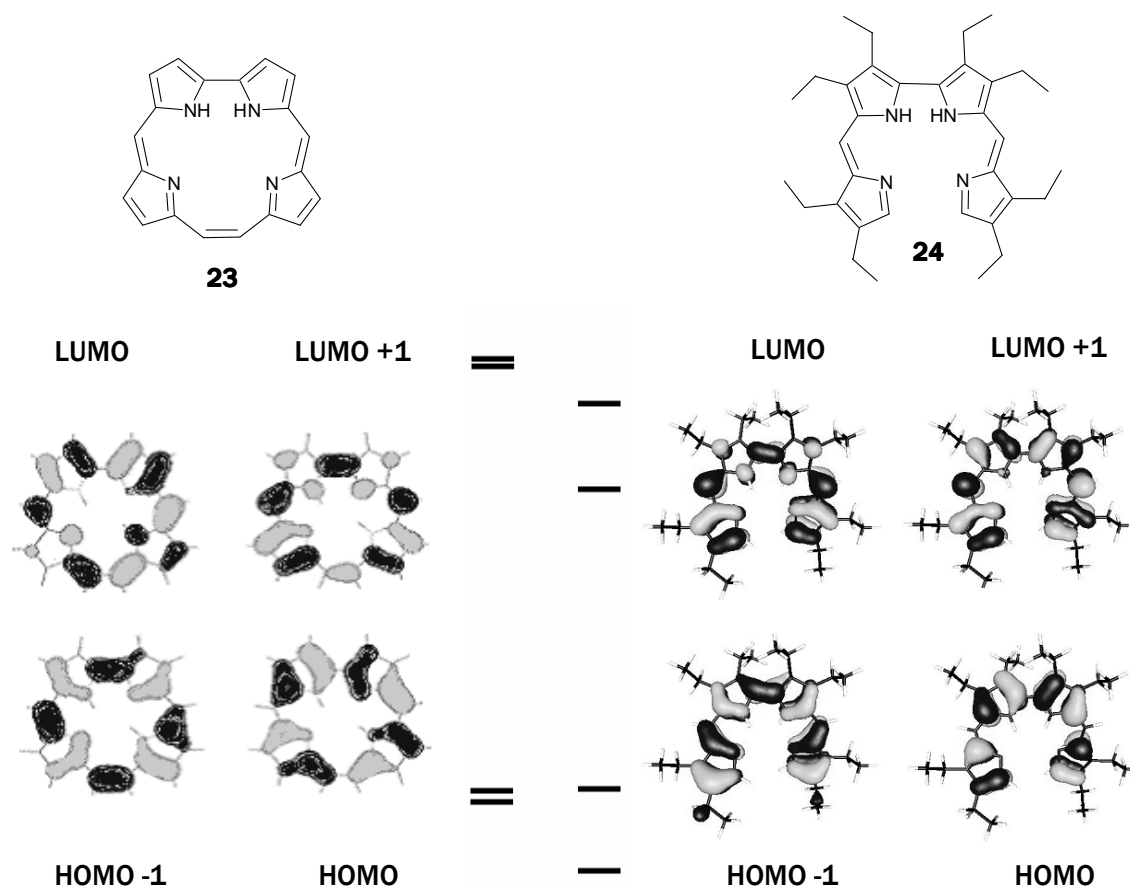


Abbildung 15: Grenzorbitale und deren relative Energien von Corrphycen (**23**) ^[44] und Octaethyl-bidipyrin (**24**) (B3LYP/SV(P)).

Ein Vergleich der experimentell gemessenen Spektren bleibt an dieser Stelle aus, da der offenkettige Bidipyrin-Ligand **24** in Lösung in der gestreckten S-Form und nicht, wie oben dargestellt, in der U-Form vorliegt. Da in den beschriebenen Komplexen jedoch letztere Konformation eingenommen wird, erscheint ausschließlich der Vergleich dieser entsprechenden Grenzorbitale mit denen der zyklischen Verbindungen sinnvoll.

In der Porphyrinchemie wird abhängig davon, welches Metall komplexiert wird, zwischen drei unterschiedlichen Klassen von Metalloporphyrin-Spektren unterschieden. ^[46] Sie werden unterteilt in

- normale Spektren (Metalle der Gruppe eins bis fünf in der Oxidationsstufe +I bis +V sowie weitere d^0 - und d^{10} -Metalle)
- hypso-Spektren (Übergangsmetallkomplexe mit der Elektronenkonfiguration d^6 bis d^9 , d.h. mit gefüllten $e_g(d_\pi)$ -Orbitalen)
- hyper-Spektren (Hauptgruppenelemente in niedrigen Oxidationsstufen mit gefülltem $a_{2u}(p_z)$ -Orbital (p-Typ) sowie d^1 bis d^6 -Metalle, die Lücken in den $e_g(d_\pi)$ -Orbitalen aufweisen (d-Typ))

Für letztere können charge transfer-Übergänge beobachtet werden, die zu zusätzlichen Banden im Spektrum führen. Im Fall des p-Typs basieren diese auf Metall ($a_{2u}(p_z)$) \rightarrow Ligand

($e_g(\pi^*)$)-Übergängen, beim d-Typ werden sie durch Ligand ($a_{1u}(p) \rightarrow$ Metall ($e_g(d_\pi)$)-Übergänge verursacht. Da dieser Ladungstransfer formal mit einer Änderung des Oxidationszustands des Metalls einhergeht, findet man diese Übergänge besonders bei Metallen mit niedrigen Redoxpotentialen. Zudem können Porphyrin-LUMO und Metall- d_π -Orbitale aufgrund der gleichen Symmetrie miteinander mischen, was zu deutlich komplexeren Spektren führt. Das gilt besonders für Verbindungen, in denen Porphyrin-LUMO und Metallorbitale energetisch nah beieinander liegen, was insbesondere bei Cr^{III} , Mn^{III} und Fe^{III} zutrifft.^[47] Zusätzlich führt die Koordination eines Metallions zu einer Veränderung der Geometrie (und ggf. Symmetrie) und somit zu einer Variation der Intensität der längerwelligen Banden sowie einer Verschiebung des gesamten Spektrums.^[43] Vergleicht man die Spektren von freiem Octaethylcorphycen und dessen Mangan(III)-Chlorido-Komplex so findet sich für letzteres ein typisches d-hyper-Spektrum. Die Soret-Bande ist im Spektrum der freien Base deutlich intensiver als in dem des Komplexes. Das gesamte Spektrum ist für die Manganverbindung im Vergleich zum freien Liganden rotverschoben. Zudem findet man eine zusätzliche Bande bei 478 nm, die einem Ligand-Metall-charge transfer-Übergang zugeordnet werden kann.^[48] Das Metall hat demnach einen entscheidenden Einfluss auf die Merkmale des elektronischen Spektrums. Um diese Befunde auch auf die hier diskutierten Bidipyrin-Komplexe übertragen zu können, wurden DFT-Rechnungen dieser Halogenido-Mangan(III)-Komplexe durchgeführt.

Abbildung 16 zeigt einen Vergleich der Grenzorbitale mit den dazugehörigen Energien.

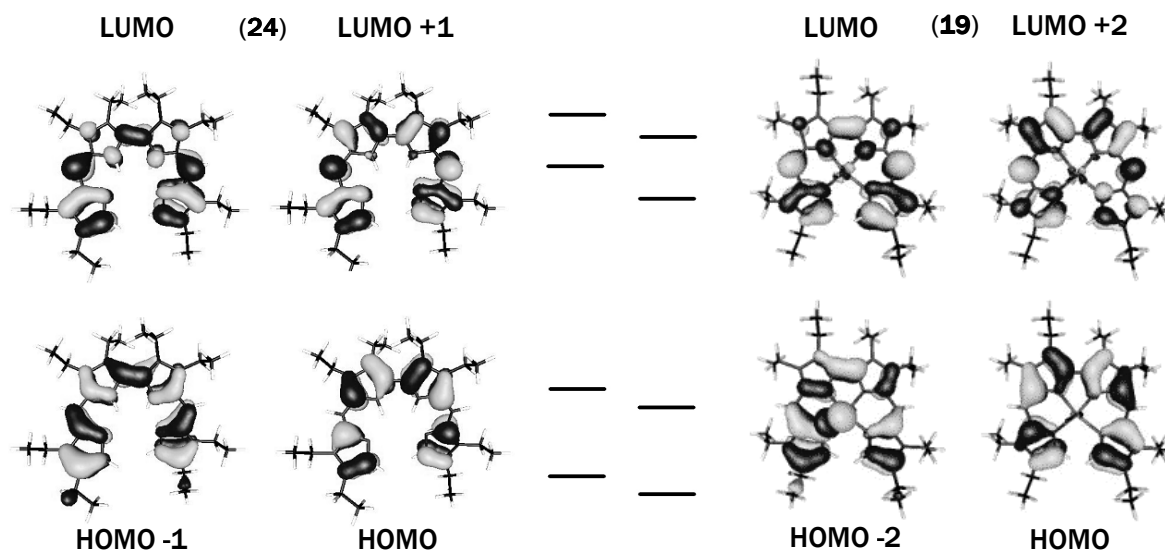


Abbildung 16: Grenzorbitale von H_2OEBDP (**24**) und OEBDPMnCl (**19**) (B3LYP/SV(P), Multiplizität 1 und 5) und relative Energien der gezeigten Niveaus.

Die Grenzorbitale HOMO-2, HOMO, LUMO und LUMO+2 des Mangan-Komplexes **19** sind stark ligandenzentriert und weisen nur minimale Koeffizienten am Metallzentrum auf. Sie entsprechen sowohl in Bezug auf die Symmetrie als auch auf die relative Energie weitestgehend den Orbitalen HOMO-1, HOMO, LUMO und LUMO+1 der freien Base **24**. Es ist also

davon auszugehen, dass die UV-Vis-Spektren der Halogenido-Mangan-Komplexe von den gleichen Übergängen dominiert werden, wobei wie im Fall des Corrphycens mit zusätzlichen CT-Banden zu rechnen ist. In Abbildung 17 sind die Spektren der vier Mangan(III)-Verbindungen in Dichlormethan dargestellt.

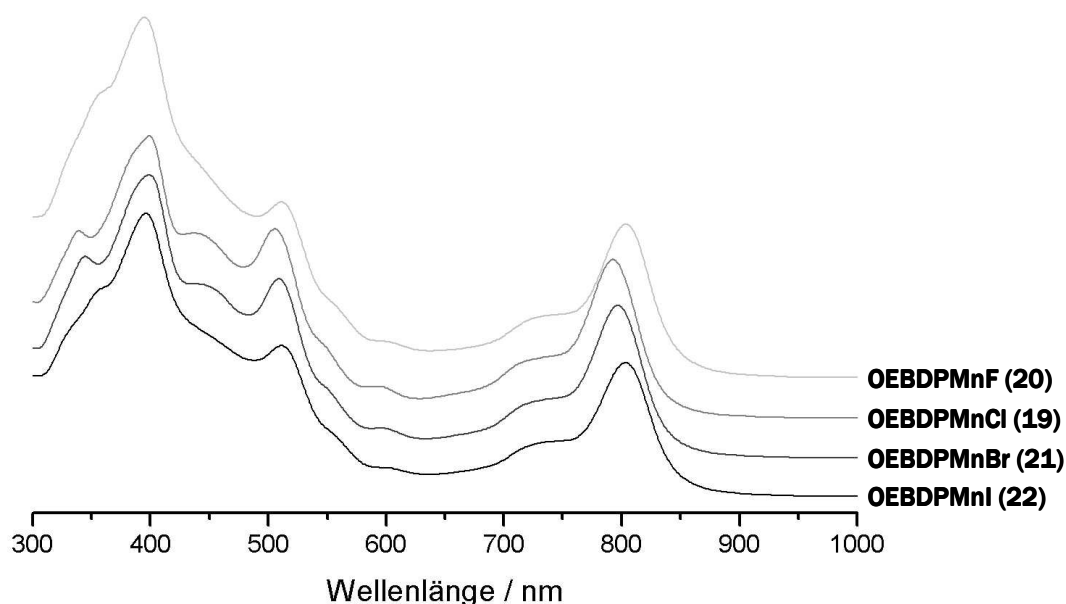


Abbildung 17: UV-Vis-Spektren der Halogenido-Bidipyrrinato-Mangan(III)-Komplexe (CH_2Cl_2 , RT).

Auffallend ist die relativ große Intensität der Q-Banden, welche auch für die Mangan(III)-Corrphycen-Verbindung beschrieben ist. Zudem beobachtet man eine zusätzliche Bande bei ca. 505 nm, die vermutlich auf einen charge transfer-Übergang zurückzuführen ist, wie er auch bei dem entsprechenden Chlorido-Corrphycen-Komplex (bei 478 nm) beobachtet wird. Das Spektrum ist im Vergleich zu den Spektren freier Porphyrinoid-Basen hypsochrom verschoben, was im Einklang steht mit den Beobachtungen für das entsprechende Corrphycen. Innerhalb der homologen Reihe finden sich nur minimale Veränderungen in der Bandenlage. Da von der Substitution des Axialliganden in erster Linie das Metallzentrum beeinflusst wird, ist keine merkliche Veränderung des UV-Vis-Spektrums zu erwarten. Dieser Befund kann vielmehr dazu dienen, die Vergleichbarkeit der freien Basen-Spektren mit denen der Metallkomplexe zu bestätigen. Das 4-Orbital-Modell von *Gouterman* kann demnach auch auf offenkettige Systeme übertragen werden, sofern diese eine ähnliche Symmetrie aufweisen wie die zyklischen Verbindungen. Die Aromatizität des Liganden scheint bei vorhandener Konjugation der Pyrrolringe eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Röntgenstrukturanalyse

Im Kristall weisen alle vier Verbindungen die gleiche Geometrie auf, inklusive sämtlicher Konformationen sowie Fehlordnungen der Ethylgruppen (Abbildung 18).

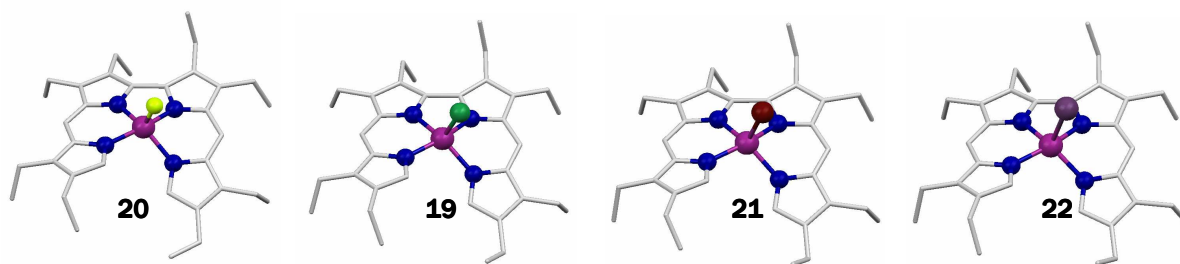


Abbildung 18: Molekülstruktur der Verbindungen OEBDPMnF (**20**), OEBDPMnCl (**19**), OEBDPMnBr (**21**) und OEBDPMnI (**22**) in der angegebenen Reihenfolge von links nach rechts. Aus Gründen der Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Die Komplexe kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle, die antiparallel zueinander angeordnet sind, d.h. die Bidipyrin-Einheiten sind näherungsweise parallel, wobei die Axialliganden in entgegengesetzte Richtung weisen (Abbildung 19).

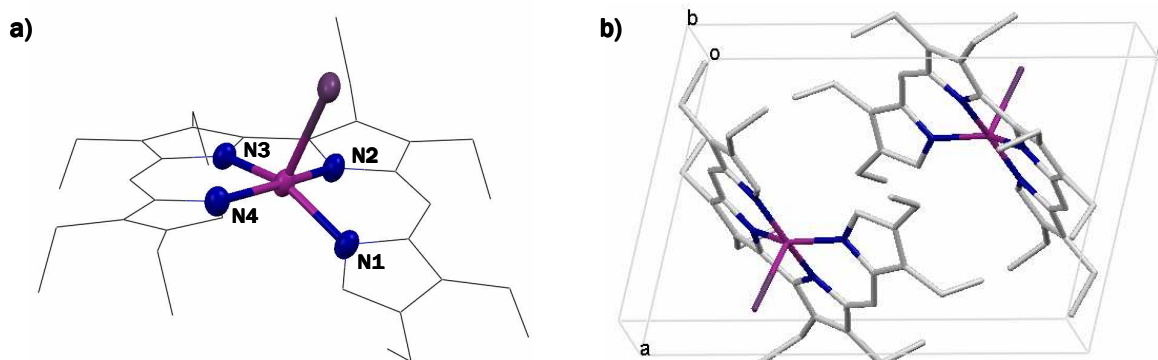


Abbildung 19: Molekulare Struktur am Beispiel von OEBDPMnI (**22**); a) Ellipsoidplot (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte), b) Elementarzelle. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Koordinationssphäre des Zentralatoms lässt sich als verzerrt trigonal-bipyramidal beschreiben. Die Atome N1, N3 und das jeweilige Halogenid spannen dabei die trigonale Ebene auf, N2 und N4 nehmen entsprechend die axiale Position ein. Eine Übersicht über die Winkel N1-Mn-N3 sowie N2-Mn-N4 ist in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Ausgewählte Winkel /° der Halogenido-Komplexe von OEBDPMn^{III}. *siehe Abbildung 20

	OEBDPMnF (20)	OEBDPMnCl (19)	OEBDPMnBr (21)	OEBDPMnI (22)
\angle N1-Mn-N3	142.65	145.23	145.47	148.33

\angle N2-Mn-N4	163.70	164.68	164.78	165.04
\angle E3,4-E2*	13.06	13.19	14.25	12.85
\angle E3,4-E1	34.20	32.41	32.05	27.97

Auffallend ist an allen Strukturen, dass jeweils zwei Pyrroleinheiten einer Dipyrin-Einheit in einer Ebene liegen (in diesem Fall die Pyrrolringe P3 und P4), gegen die die Pyrrole der zweiten Dipyrin-Einheit unterschiedlich stark verkippt sind. Als Maß für die Abweichung des Liganden von der Planarität sollen hier die Winkel zwischen der Ebene E3,4 und der Ebene durch Pyrrol P2 (E2), sowie der Winkel zwischen E3,4 und E1 (die Ebene durch Pyrrol P1) dienen (Tabelle 4, Abbildung 20).

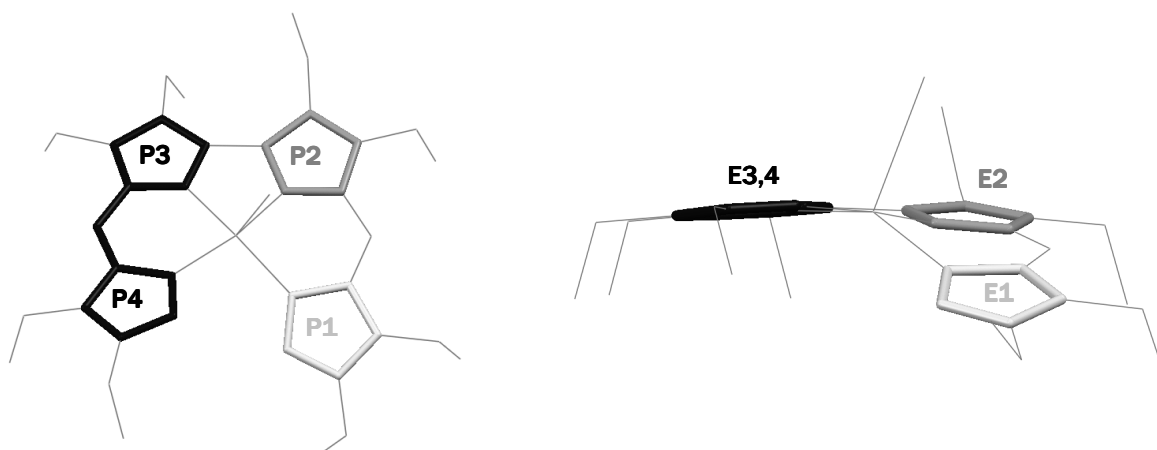


Abbildung 20: Nummerierung der Pyrrolringe und der zugehörigen Ebenen. Die Atome, die für die Definition der Ebenen herangezogen wurden sind grau unterlegt.

Man erkennt in allen Fällen eine deutliche Verzerrung des Systems, unabhängig vom jeweiligen Axialliganden. Ein weiteres charakteristisches Strukturmerkmal der Bidipyrin-Komplexe sind die im Vergleich zu den Porphyrinen auffallend kurzen Metall-Stickstoff-Bindungen, die eher im Bereich der für Corrole beobachteten Abstände liegen. Diese variieren zwar deutlich innerhalb eines Moleküls, jedoch sind auch die längsten Bindungen kürzer als die für Porphyrine typischen Abstände (Tabelle 5).

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen der OEBDPMn^{III}-Komplexe im Vergleich zu anderen Porphyrin(oid)en. TPP = Tetraphenylporphyrin-Dianion, HEDMC = Hexaethyldimethylcorrol-Trianion.

	N1 - Mn	N2 - Mn	N3 - Mn	N4 - Mn	Mn - Hal
OEBDPMnF (20)	2.019	1.905	1.949	1.936	1.919
OEBDPMnCl (19)	2.019	1.927	1.949	1.966	2.364
OEBDPMnBr (21)	2.025	1.916	1.961	1.972	2.495

OEBDPMnI (22)	2.012	1.934	1.944	1.981	2.751
TPPMnCl^[49]	1.999(7)	2.021(7)	1.992(7)	2.022(7)	2.363
HEDMCMn^[50]	1.882(4)	1.899(4)	1.891(4)	1.905(4)	-

Die beschriebenen analytischen Daten zeigen, dass trotz der ungewöhnlichen Struktur der Octaethyl-Bidipyrin-Mangan(III)-Komplexe die spektroskopischen und damit auch elektronischen Eigenschaften gut mit denen der analogen Porphyrin-Komplexe übereinstimmen. Man erhält unabhängig vom Axialliganden reine high spin-Systeme, wie es für Mangan(III)-Verbindungen ohne stark rückbindende Liganden zu erwarten ist. Die ungewöhnliche Struktur der Verbindungen scheint jedoch prädestiniert, durch den Einbau anderer Metalle ungewöhnliche Spinzustände stabilisieren zu können. Zudem sollte es möglich sein, aus dem Vergleich analoger Metall-Komplexe Liganden-basierte von Metall-spezifischen Eigenschaften zu separieren. Im folgenden Kapitel werden deshalb die entsprechenden Eisenkomplexe diskutiert und im Anschluss den Mangan-Verbindungen gegenübergestellt.

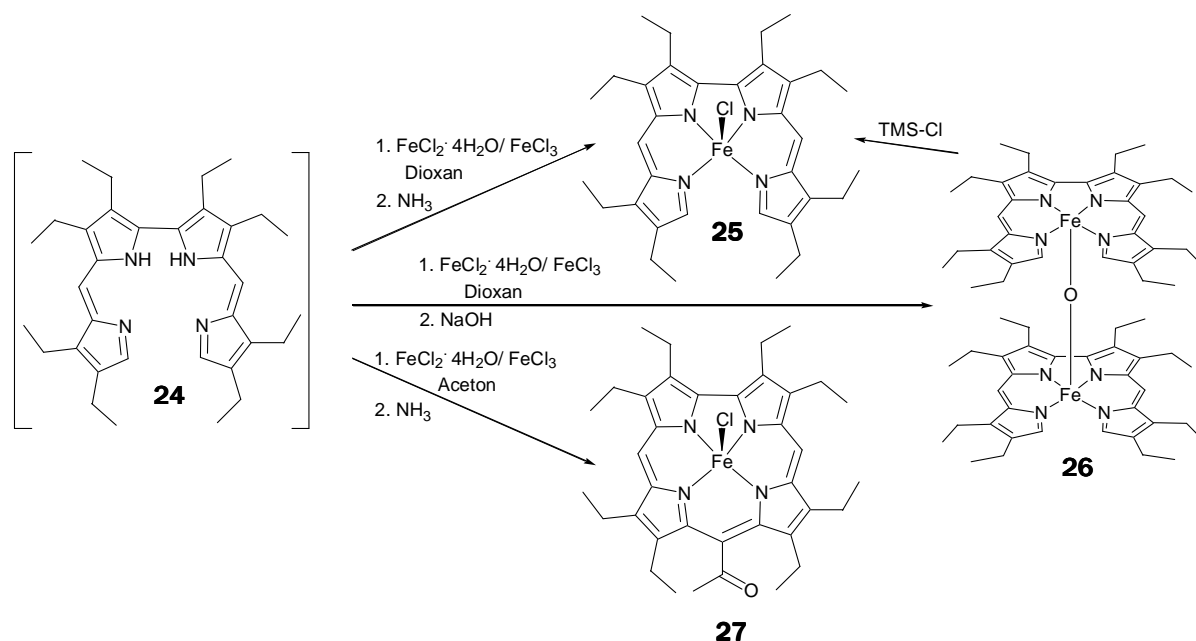
2.1.2 Halogenido-Bidipyrinato-Eisen(III)-Komplexe

Darstellung

Für die Synthese von OEBDPFeCl (**25**) kann nicht auf die Methode der entsprechenden Mangan-Spezies zurückgegriffen werden. Ursache hierfür ist die hohe Reaktivität des Eisen-Komplexes gegenüber Methanol. Dieses greift an den α -Positionen des Bidipyrin-Liganden an, was einen umgehenden Verlust des zentralen Eisenatoms zur Folge hat. Auch die von *Link*^[20] beschriebene Variante, in der statt Methanol Tetrahydrofuran als Lösungsmittel für das Metallsalz eingesetzt wird, führte nicht zum Erfolg. So wird der Komplex in der Reaktion zwar gebildet, ist jedoch nicht isolierbar, da eine Polymerisation des Lösungsmittels nicht verhindert werden kann. Bei der Optimierung der Synthese unter Variation von Lösungsmittel, Reaktionszeit, Metallsalz und auch eingesetzter Base konnte der Komplex isoliert und die Ausbeute auf 42% gesteigert werden. Erwähnenswert ist an dieser Stelle, dass die Verwendung von Aceton als Lösungsmittel für die Eisenchlorid-Mischung in einem Fall zum selektiven Einbau eines Acetonmoleküls in das Ligandensystem führte. So konnte einmalig als einziges eisenhaltiges Produkt der Chlorido-(10-acetyl-3,4,8,9,12,13,17,18-octaethylcorrolato)eisen(IV)-Komplex (**27**) erhalten werden. Auf die Eigenschaften dieser Verbindung wird in Kapitel 2.5 eingegangen. Eine Übersicht über durchgeführte Variationen liefert Tabelle 6.

Tabelle 6: Ausgewählte Beispiele einiger Varianten der Reaktionsbedingungen für die Synthese von OEBDPFeCl (**25**)

Ligandensynthese	Fe-Salz	Lösungsmittel Fe-Salz	Aufarbeitung
Reaktionszeit: 20 - 60 min	FeCl ₂ · 4H ₂ O	0 - 20 mL	NEt ₃ / Lutidin
POCl ₃ : 0.2 - 0.5 mL	FeCl ₂	dest. / abs.	org. Base: 1 - 6 Äq.
Pyrrol: 2 - 3.5 Äq.	FeCl ₃ · 6H ₂ O	MeOH	Dauer O ₂ -Zufuhr:
unterschiedlich	FeCl ₃	THF	0 - 10 min
substituierte Bipyrrrole	FeCl ₂ / FeCl ₃ 1-10/1	Et ₂ O	NH ₃ verd.
Isolierung des Liganden	FeCl ₂ · 4H ₂ O / FeCl ₃ 1-8/1	CH ₂ Cl ₂	NH ₃ verd. / NH ₄ Cl
<i>in situ</i> Umsetzung	FeCl ₂ / FeCl ₃ / CO	Aceton	NH ₃ verd. / NaCl
	Fe ₂ (CO) ₉	Acetonitril	gesätt. NaOAc-Lsg.
	Fe ₂ (CO) ₉ / I ₂	<i>i</i> PrOH	Temperatur beim
	Fe ₂ (CO) ₉ / FeCl ₃	Dioxan	Einengen: 20 - 60 °C



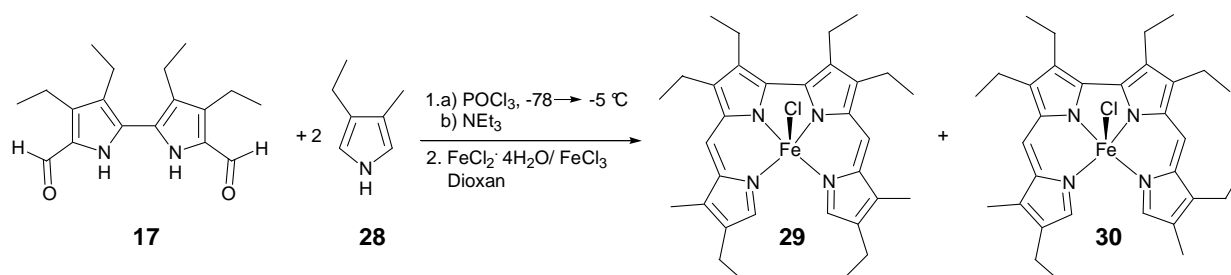
Schema 3: Überblick über Reaktionsbedingungen und Produkte der Synthese von OEBDPFeCl (**25**).

In der optimierten Vorschrift wird 100 mg Diethylpyrrol **18** mit 100 mg Dialdehyd **17** POCl_3 -vermittelt kondensiert. Die Reaktionsmischung wird anschließend mit Triethylamin gequench und der so erhaltene Bidipyrin-Ligand **24** sofort mit einer Mischung aus Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat/Eisen(III)chlorid (4/1) in absolutiertem Dioxan metalliert. Für die wässrige Aufarbeitung wird eine verdünnte Ammoniaklösung eingesetzt, mit der die Reaktionsmischung zügig extrahiert und im Anschluss getrocknet und eingedampft wird. Das erhaltene Rohprodukt kann durch mehrfache Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan oder Dichlormethan/Isopropanol gereinigt werden. Für deutlich größere Ansätze sind erhebliche Ausbeuteverluste zu verzeichnen, sodass für die Darstellung größerer Mengen an OEBDPFeCl-Komplex (**25**) die Reaktion mehrfach im kleinen Maßstab durchgeführt wurde. Das erhaltene Rohprodukt der unterschiedlichen Ansätze kann dann für die weitere Aufreinigung vereinigt werden.

Eine alternative Synthesemethode verläuft über den zweikernigen μ -Oxido-Komplex **26**. Dieser zeichnet sich durch eine etwas höhere Stabilität in der Reaktionsmischung aus und bietet den Vorteil, dass er durch zügige Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid gereinigt werden kann. Eine Umsetzung zu dem entsprechenden Chlorido-Komplex **25** gelingt durch die Reaktion mit Trimethylsilylchlorid (Schema 3). Diese Variante wurde für die Synthese der reaktiveren methylsubstituierten Derivate verwendet, bei denen die direkte Methode nicht zum Erfolg führte.

Einen Sonderfall stellt die Synthese der 8,8'-Dimethyl-Verbindung **29** dar, da die Substitution dieser Position den Einsatz des unsymmetrischen 3-Ethyl-4-methylpyrrols (**28**) notwendig macht. Damit ergibt sich automatisch die Problematik, die Kondensation so zu steuern, dass sie vornehmlich, bzw. ausschließlich in der 5-Position des Pyrrols **28** stattfindet. Da sich im Laufe

der Arbeiten herausgestellt hat, dass die methylsubstituierten Pyrrole allgemein etwas reaktiver als die analogen Ethylpyrrole sind, wurde die Kondensation unter kinetischer Kontrolle durchgeführt.



Schema 4: Synthese von DMHEBDPFeCl (**29**) unter kinetischer Kontrolle.

Auf diesem Weg lässt sich die gewünschte Verbindung zwar nicht rein darstellen, die unter optimierten Bedingungen erhaltene Produktmischung weist jedoch ein Verhältnis von 6/1 bis 8/1 von 8,8'-Dimethyl- (**29**) zu 8,9'-Dimethyl-Bidipyrinato-Komplex (**30**) auf. Dieses Verhältnis kann durch mehrfache Umkristallisation noch weiter gesteigert werden, jedoch nur unter erheblichen Ausbeuteverlusten. Da die 8,8'-Dimethyl-Verbindung **29** vornehmlich zur Zuordnung der Signale im NMR-Spektrum dienen sollte, was auch in der Mischung eindeutig möglich ist, wurde darauf verzichtet, das Nebenprodukt vollständig abzutrennen.

Die Darstellung der homologen Bromido- (**31**) und Iodido-Spezies (**32**) kann ausgehend von **25** unter den bereits für die Mangan-Verbindungen beschriebenen Bedingungen durchgeführt werden. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, dass die Iodido-Komplexe in Dichlormethanlösung luftempfindlich sind und sich mit der Zeit zersetzen. Die methyl-substituierten Derivate reagieren dabei wesentlich schneller als der octaethylsubstituierte Komplex (**32**).

Die Synthese des Fluorido-Komplexes gestaltet sich schwieriger, da bereits Spuren von Wasser zu dem zweikernigen μ -Oxido-Komplex (**26**) führen. Da sich die Eisenspezies als noch säureempfindlicher als die entsprechenden Manganverbindungen erweisen, kann dieses Problem auch nicht durch den Einsatz von Säure behoben werden. Da bei der Reaktion zudem Nebenprodukte entstehen, ist eine Aufreinigung unabdingbar. Als einzig praktikable Lösung für die Isolierung der Reinsubstanz stellte sich die direkte Auskristallisation des Produkts aus der Reaktionsmischung heraus. Hierbei konnte jedoch ausschließlich das Cäsium-Difluorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)ferrat(III) (**33**) isoliert werden. In Lösung zersetzt es sich umgehend zum fünffach koordinierten OEBDPFeF-Komplex (**34**), wie mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.

Analytik & Eigenschaften

Mononukleare Eisen(III)-Verbindungen gehören aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration d^5 zur Klasse der Paramagneten. Abhängig vom Spinzustand, d.h. high spin, intermediate spin oder low spin, besitzt das System einen Gesamtspin von $S = 5/2$, $3/2$ oder $1/2$. Zudem besteht die

Möglichkeit, sogenannte admixed spin-Zustände einzunehmen, d.h. quantenmechanische Mischungen verschiedener Spinzustände.^[51] Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Manganspezies werden in porphyrinoiden Eisenkomplexen alle diese Zustände beobachtet^[52], sodass eine intensivere Untersuchung der elektronischen Eigenschaften notwendig ist.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren der paramagnetischen Eisenverbindungen weisen grundsätzlich die bereits bei den Mangankomplexen beschriebenen typischen Eigenschaften wie starke chemische Verschiebung, große Linienbreite und dementsprechend keine Feinstruktur der Signale auf. Bei den hier beschriebenen Eisenspezies ist jedoch auffällig, dass die Linien im Vergleich zu den Manganverbindungen deutlich schärfer sind. Die Relaxationszeit T_1 ist demzufolge länger, sodass auch ^1H -COSY-Spektren erhalten werden können. Das eröffnet die Möglichkeit, die paarweise diastereotopen Protonen der Methylengruppen den entsprechenden Methylresten zuzuordnen. Um zudem die einzelnen Positionen zu unterscheiden, wurden von den Chlorido- und Iodido-Komplexen methylosubstituierte Derivate hergestellt. Die unterschiedlichen Integrale der Signale von Methyl- und Ethyl-Substituenten ermöglichen bei geeigneter Wahl des Substitutionsmusters eine eindeutige Zuordnung der verschiedenen β -Positionen. Durch die Aufnahme von temperaturabhängigen Spektren sollten zudem erste Informationen über den Mechanismus der Spindichteverteilung erhalten werden. Im Folgenden werden zunächst die Spektren der synthetisierten Verbindungen diskutiert. Anschließend soll nach einer kurzen Einführung in den Kenntnisstand der Literatur versucht werden, einen ersten Einblick in die elektronische Struktur dieser Substanzklasse zu geben.

Wie bereits eingangs erwähnt, kann der Fluorido-Komplex nur in Form des Difluorido-Bidipyrinatoferrats(III) **33** gewonnen werden. Da die Zersetzung in Lösung auch unter Schutzatmosphäre sehr schnell erfolgt, erhält man lediglich Mischungen aus den entsprechend fünf- (**34**) und sechsfach (**33**) koordinierten Eisenkomplexen. Anhand von Symmetrieüberlegungen, Integralen und temperaturabhängigen Messungen ist eine genauere Zuordnung der Signale jedoch möglich. Die fünffach koordinierte Spezies sollte, wie für die Manganverbindungen beschrieben, acht Signale für die diastereotopen Methylenprotonen, sowie zwei weitere für *meso*- und α -Position aufweisen. Zusätzlich sind vier Methylsignale im Bereich von 0 bis 10 ppm zu erwarten. In der sechsfach koordinierten Verbindung sind die beiden Halbräume ober- und unterhalb der Bidipyrrenebene identisch. Somit sind die Methylenprotonen nicht mehr diastereotop und fallen zu einem Signal zusammen. Man erhält demzufolge zweimal vier Signale mit den Integralen vier (Methylenprotonen) und sechs (Methylprotonen) für die Ethylgruppen sowie zwei Signale, die den beiden *meso*- und α -Protonen zugewiesen werden können.

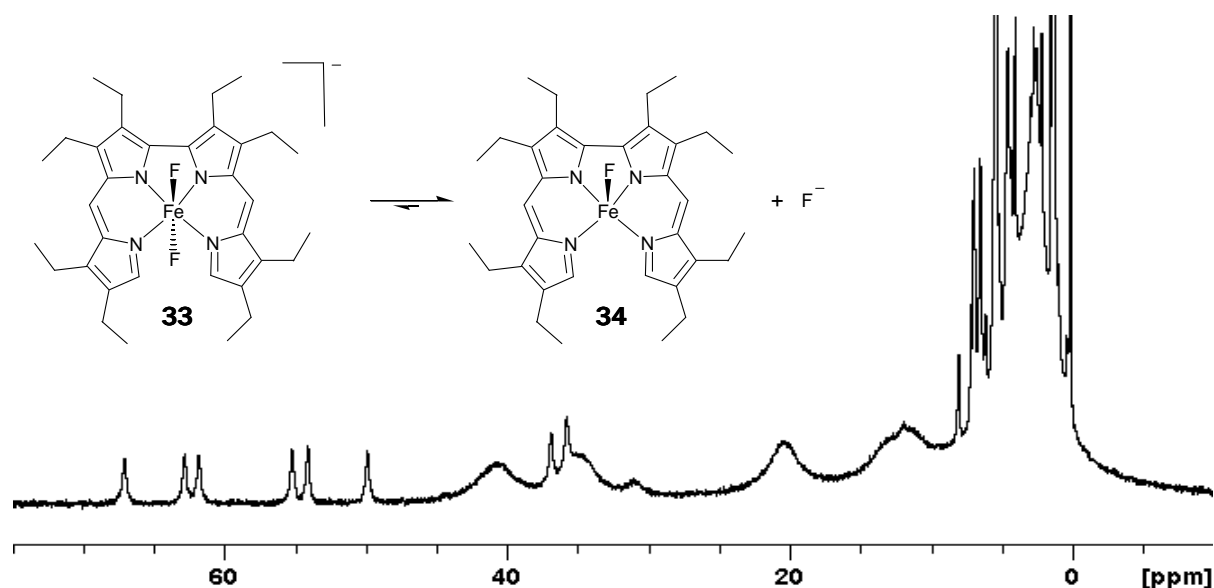


Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cs}[\text{OEBDPFeF}_2]$ (33) direkt nach dem Lösen (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT).

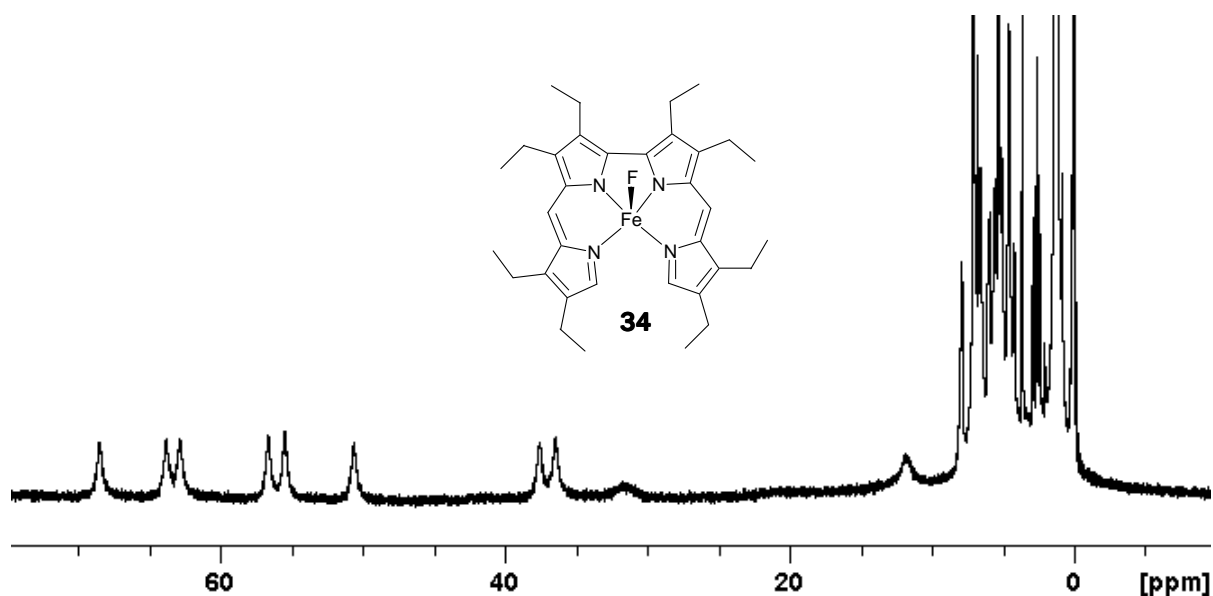


Abbildung 22: ^1H -NMR-Spektrum von (34), d.h. 2h nach dem Lösen von $\text{Cs}[\text{OEBDPFeF}_2]$ (33) (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT).

In den Abbildung 21 und Abbildung 22 sind die ^1H -NMR-Spektren von $\text{Cs}[\text{OEBDPFeF}_2]$ (33) in CD_2Cl_2 direkt nach dem Lösen des Komplexes und zwei Stunden später gezeigt. Man erkennt neben der bereits beschriebenen Symmetrie der Verbindungen, dass die sechsfach koordinierte Spezies in Lösung zu der fünffach koordinierten Verbindung zerfällt. Anhand der Differenz der beiden Spektrum kann somit eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale zu den beiden Komplexen getroffen werden.

Die am stärksten tieffeldverschobenen Signale zwischen 35 und 80 ppm werden von den Methylenprotonen der Ethylsubstituenten erzeugt. Die Linienbreite und der Vergleich mit den höheren Homologen ermöglicht eine Zuordnung des breiten Signals bei 32 ppm, welches auf die Protonen in der *meso*-Position zurückgeführt werden kann. Die alternative Interpretation als

α -Protonen-Signal erscheint aufgrund der starken Tieffeldverschiebung unwahrscheinlich. Temperaturabhängige Messungen, die auf einen ähnlichen Spindelokalisations-mechanismus für alle sichtbaren Signale hinweisen, stützen diese Zuordnung. Die letzten beiden Kriterien werden an späterer Stelle noch genauer erläutert. Im Bereich von 0 bis 10 ppm findet man zudem vier Signale gleicher Intensität, die von den Methylprotonen der Ethylgruppe herrühren. Aufgrund des fehlenden Kontakts zum π -System (weder direkt noch über Hyperkonjugation) sind diese Signale nur schwach tieffeldverschoben. Da von dieser Verbindung kein ^1H -COSY-Spektrum erhalten werden konnte, ist eine genauere Zuordnung der Signale nicht möglich.

Im Gegensatz dazu ist die Interpretation des Spektrums von OEBDPFeCl (**25**) eindeutig. Zum einen können anhand des ^1H -COSY-Spektrums die zusammengehörigen Methylenprotonen sowie die daran gebundenen Methylgruppen identifiziert werden. Zum anderen wurden die Ethylgruppen schrittweise durch Methylgruppen ersetzt, sodass die einzelnen Positionen ebenfalls eindeutig zugeordnet werden können. Anhand von ^1H -COSY-Spektren der Derivate konnte zudem sichergestellt werden, dass die Substitution keinen Einfluss auf die Abfolge der Signale hat.

In Abbildung 23 ist ein Ausschnitt des ^1H -COSY-Spektrums des Octaethyl-Komplexes **25** gezeigt. Aufgrund der fehlenden Kopplung mit einer Methylgruppe kann das Signal bei 37 ppm den H-Atomen der *meso*-Position zugeordnet werden (auf das α -Proton wird an späterer Stelle eingegangen). Die acht weiteren Signale im Tieffeldbereich lassen sich in vier Paare einteilen, die von den verschiedenen Methylengruppen hervorgerufen werden. Die Protonen dieser Gruppen koppeln mit den H-Atomen der daran gebundenen Methylgruppe und bilden zusammen die vier chemisch unterschiedlichen Ethyl-Substituenten. Durch die gezielte Substitution der verschiedenen Ethyl- durch Methylgruppen können die einzelnen Positionen durch Verschwinden des korrespondierenden Signals im Bereich von 0 bis 10 ppm identifiziert werden (Abbildung 24). Gleichzeitig fallen die beiden Signale der zuvor diastereotopen Methylenprotonen zu einem einzigen Signal der Intensität sechs zusammen. Man hat demnach zwei verschiedene Merkmale für die Zuordnung der Signale, die miteinander in Einklang stehen müssen.

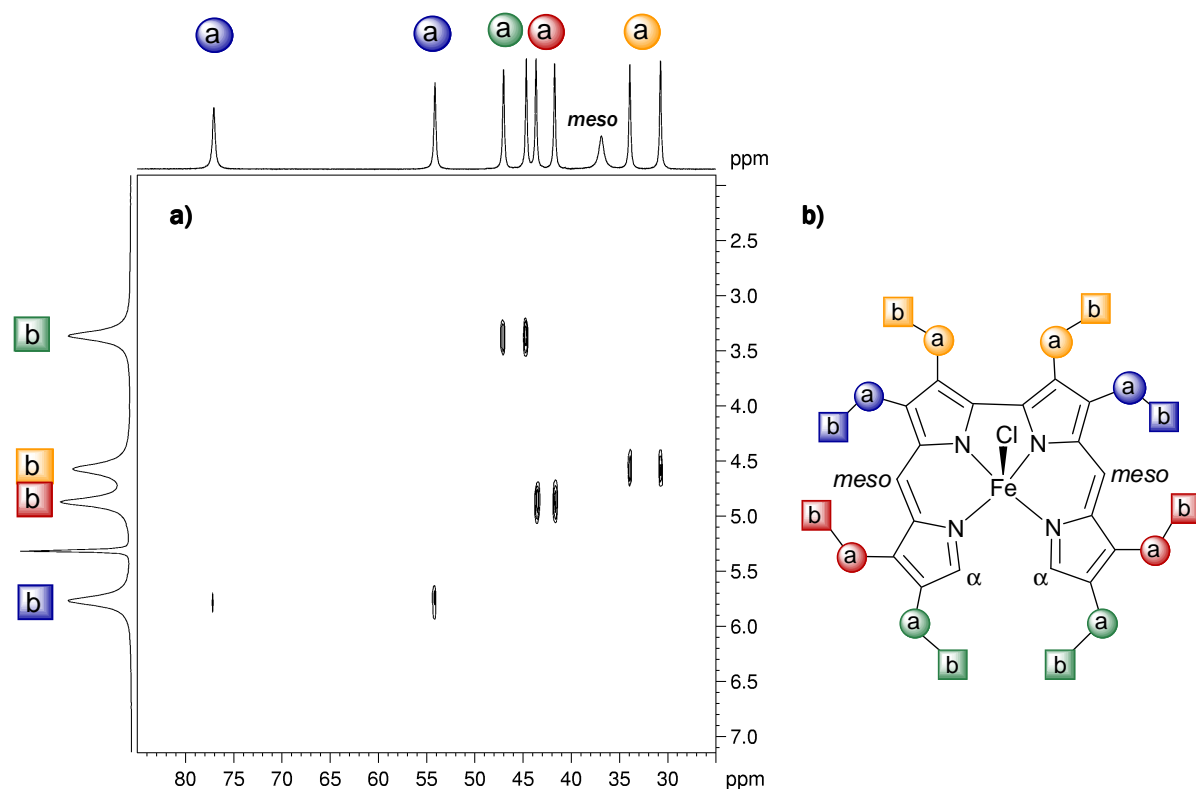


Abbildung 23: a) Ausschnitt aus dem ^1H -COSY-Spektrum von OEBDPFeCl (**25**) (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT) und b) Signalzuordnung.

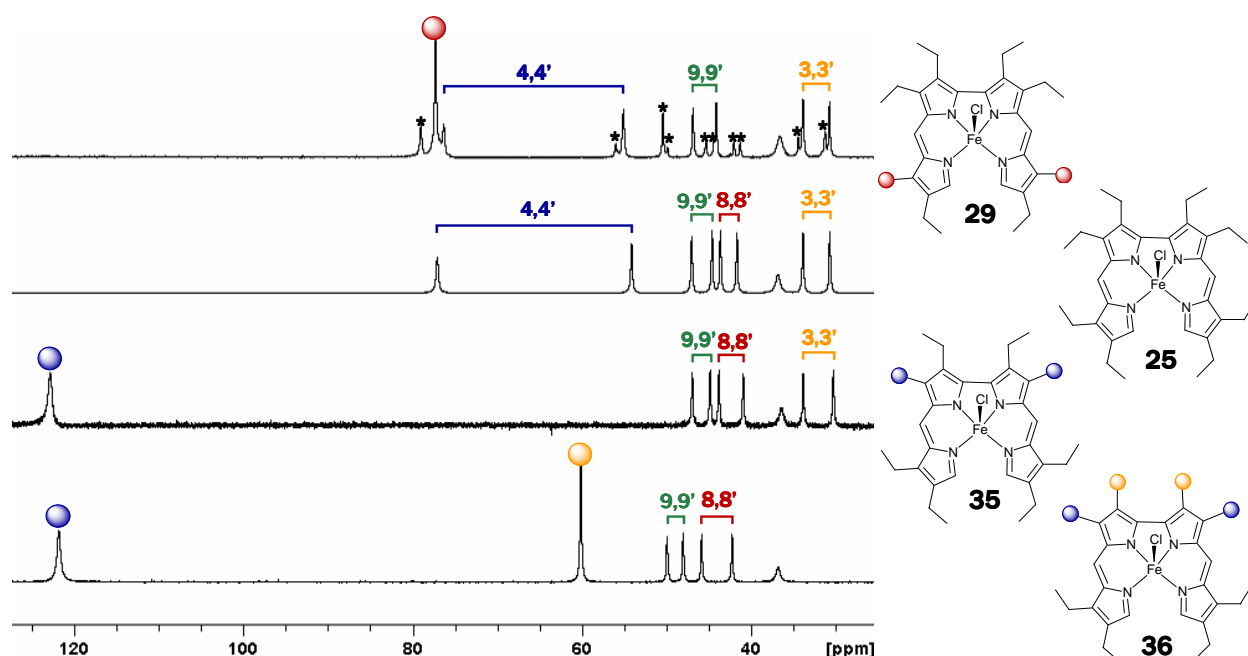


Abbildung 24: Vergleich des Tieffeldbereichs von 25 bis 127 ppm der ^1H -NMR-Spektren der unterschiedlich substituierten Derivate von BDPFeCl (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT). Die mit * markierten Signale im oberen Spektrum entsprechen der unsymmetrischen Verbindung **30** (Schema 4), die Methyl-Substituenten und deren Signale sind mit Kugeln gekennzeichnet.

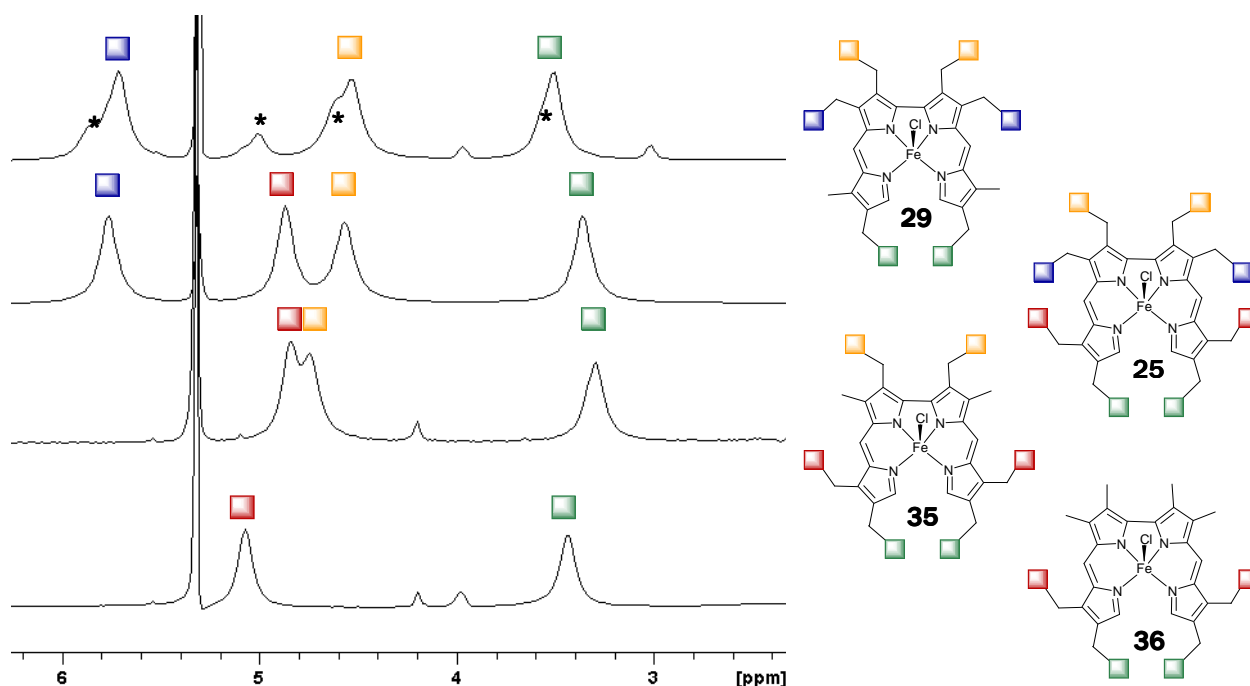


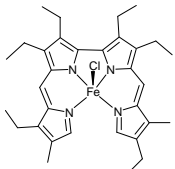
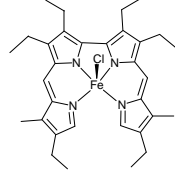
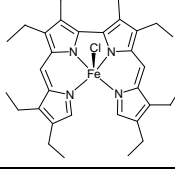
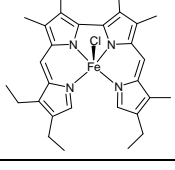
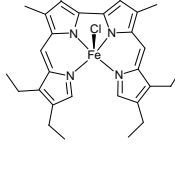
Abbildung 25: Vergleich des Hochfeldbereichs von 2.35 bis 6.25 ppm der ^1H -NMR-Spektren der unterschiedlich substituierten Derivate von BDPFeCl (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT). Die mit * markierten Signale entsprechen der unsymmetrischen Verbindung **30**, die Methyl-Substituenten und deren Signale sind mit Kästchen markiert.

Wie in Abbildung 24 gezeigt, führt die Substitution zwar zu einer geringen Änderung der absoluten chemischen Verschiebung, die Reihenfolge der Signale bleibt jedoch erhalten. Das genaue Substitutionsmuster scheint demnach nur einen sehr geringen Einfluss auf den Spindelokalisationsmechanismus zu haben. Damit ist eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale möglich. Vergleicht man das ^1H -NMR-Spektrum der in 4,4'-Position methylysubstituierten Verbindung **35** mit dem von OEBDPFeCl (**25**), so fällt auf, dass die beiden Protonen-Signale bei 77.2 und 54.2 ppm ebenso wie das Methylprotonensignal bei 5.8 ppm verschwunden sind. Diese chemischen Verschiebungen lassen sich also den Ethylgruppen in 4 und 4'-Position zuordnen. Im Spektrum von HEDMBDPFeCl (**35**) findet sich zudem ein neues Signal bei 122.8 ppm, welches dementsprechend die neu eingeführten Methylgruppen in 4 und 4'-Stellung anzeigt. Die deutlich größere Tieffeldverschiebung lässt sich dadurch erklären, dass die Protonen der Methylgruppe im zeitlichen Mittel länger genau senkrecht zur Pyrrolebene stehen. Da die Hyperkonjugation mit dem Spindichte-tragenden π -System für diese Stellung am stärksten ist, kommt es zu dieser deutlichen Verschiebungsänderung.^[53]

Die Positionen [3,3'], [8,8'] und [9,9'] können nach dem gleichen Verfahren mit den Signalen bei [34.0, 30.8, 4.6], [43.7, 41.7, 4.9] und [47.1, 44.7, 3.4] ppm korreliert werden. Die einzelnen chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Chemische Verschiebungen der unterschiedlichen Protonen-Signale im ^1H -NMR der Verbindungen DMHEBDPFeCl (**30**), DMHEBDPFeCl (**29**), OEBDPFeCl (**25**), HEDMBDPFeCl (**35**) und

TETMBDPFeCl (**36**) (400 MHz, CD₂Cl₂, RT). Das Signal der α -ständigen Protonen wird von den Methylsignalen überlagert und ist aufgrund der starken Verbreiterung nicht aufgelöst.

Verbindung	H3a, H3a' (H3b, H3b')	H4a, H4a' (H4b, H4b')	H6, H6'	H8a, H8a' (H8b, H8b')	H9a, H9a' (H9b, H9b')
 30	34.5, 31.3 (4.6)	76.9, 56.0 (5.8)	36.6	79.0, 44.4, 41.3 (5.0)	50.5, 46.9, 44.2 (3.5)
 29	33.9, 30.8 (4.5)	76.4, 55.1 (5.7)	36.6	77.3 (-)	45.3, 42.1 (3.6)
 25	34.0, 30.8 (4.6)	77.2, 54.2 (5.8)	36.9	43.7, 41.7 (4.9)	47.1, 44.7 (3.4)
 35	33.9, 30.3 (4.8)	122.8 (-)	36.5	43.8, 41.0 (4.9)	47.0, 44.9 (3.3)
 36	60.1 (-)	121.6 (-)	36.8	45.9, 42.2 (5.0)	49.9, 48.0 (3.4)

Wie bereits eingangs erwähnt, konnte Verbindung **29** nicht rein erhalten werden. Die Symmetrie von Haupt- und Nebenprodukt bestätigt jedoch die Bildung von DMHEBDPFeCl (**29**) und DMHEBDP'FeCl (**30**), was mittels Röntgenstrukturanalyse zusätzlich verifiziert wurde (siehe Abschnitt 0).

Über temperaturabhängige Messungen erhält man Auskunft über die bisher nicht beschriebenen α -Protonen. In Abbildung 27 erkennt man, dass bei sinkender Temperatur ein Signal im Hochfeldbereich auftaucht. Bei Raumtemperatur ist dies aufgrund der großen Linienbreite und der Überlagerung mit den Signalen der Methylprotonen nicht detektierbar. Durch Extrapolation kann man jedoch eine chemische Verschiebung von ca. 4 ppm bei Raumtemperatur ermitteln. Die Zuordnung dieses Signals zu den α -Protonen beruht auf der extremen Linienbreite, die auf Protonen hinweist, die innerhalb des Systems dem paramagnetischen Eisenzentrum räumlich am nächsten sind. Diese Abgrenzung zu den *meso*-Protonen steht im Einklang mit den aus Kristallstrukturanalysen erhaltenen Abständen von 4.33 und 4.29 Å für die *meso*- sowie 3.25 und 3.13 Å für die α -Positionen.

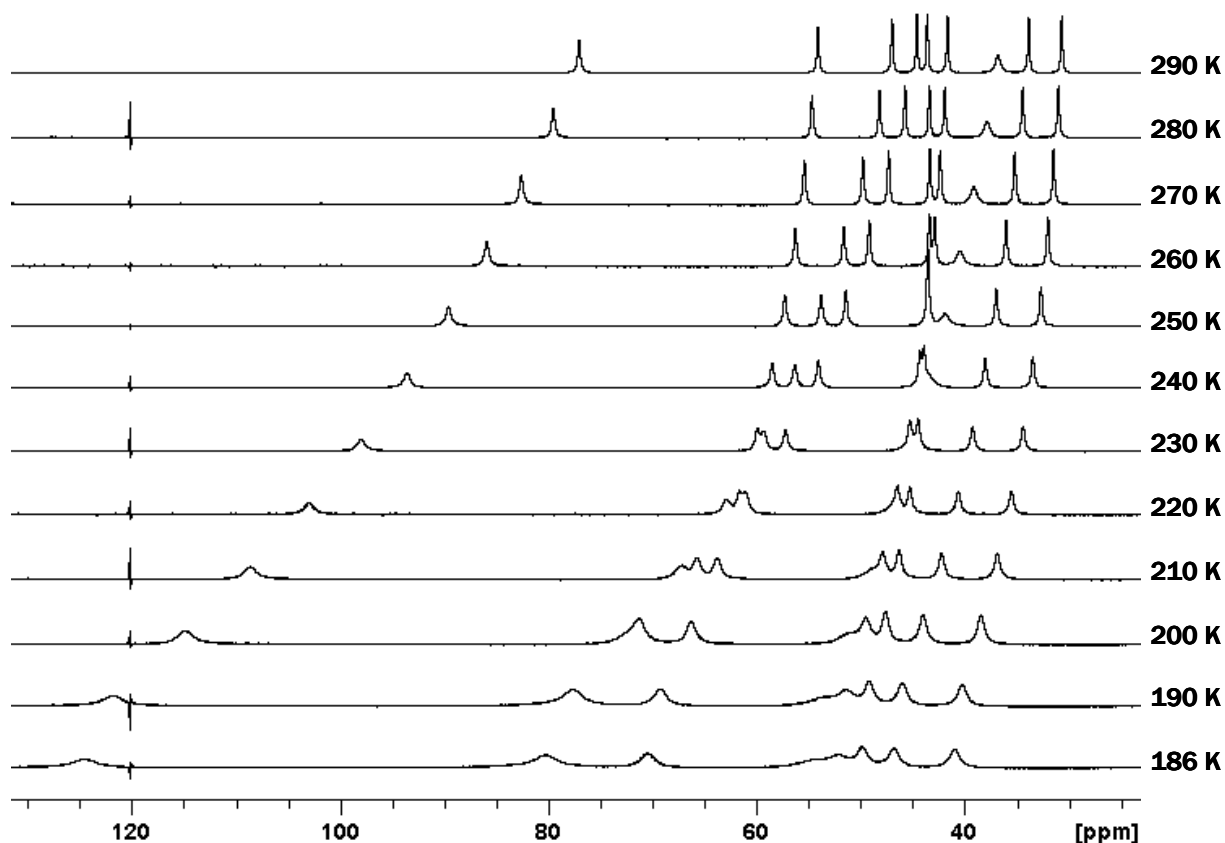


Abbildung 26: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen von OEBDPFeCl (**25**), Tieffeldbereich von 33 bis 132 ppm (CD_2Cl_2 , 400 MHz, $\Delta T = 10\text{K}$).

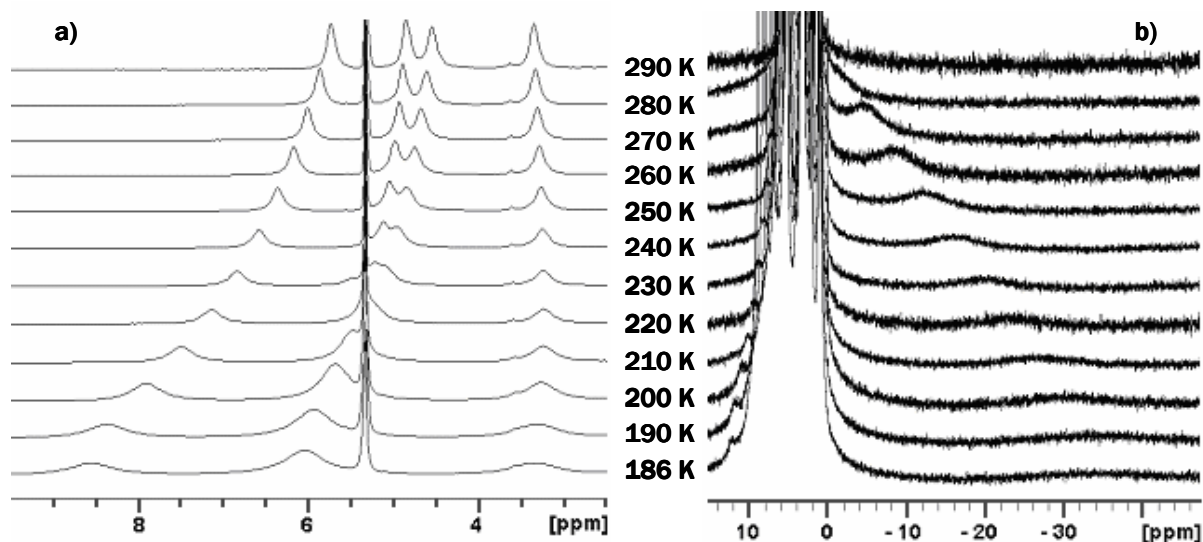


Abbildung 27: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen von OEBDPFeCl (**25**), Bereich von a) 2.5 bis 9.5 ppm sowie b) -48 bis 15 ppm (CD_2Cl_2 , 400 MHz, $\Delta T = 10\text{K}$).

Die Änderung der chemischen Verschiebung mit der Temperatur liefert zudem Hinweise auf den Spindelokalisationsmechanismus des Systems. Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erläutert, setzt sich die beobachtete chemische Verschiebung δ_{obs} aus folgenden Anteilen zusammen:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{dia}} + \delta_{\text{para}} = \delta_{\text{dia}} + \delta_{\text{kontakt}} + \delta_{\text{dipol}}$$

mit δ_{dia} = diamagnetischer Anteil, d.h. Verschiebung des Protons in analogem diamagnetischem System, δ_{kontakt} = Kontaktterm, der die Kopplung mit dem paramagnetischen Zentrum über Bindungen beschreibt, δ_{dipol} = dipolarer Anteil (o.a. Pseudokontaktterm), stellt die Wechselwirkung über den Raum dar.

In einfachen Systemen (d.h. kein thermisch populierter angeregter Zustand) ist der Kontaktterm näherungsweise indirekt proportional zur Messtemperatur und geht für $T \rightarrow \infty$ gegen null. Für Verbindungen, die zudem einen Gesamtspin $S > 1/2$ und eine große Nullfeldaufspaltung D aufweisen, kann der dipolare Anteil als indirekt proportional zu T^2 genähert werden. Im klassischen Fall von porphyrinoiden high spin-Eisen(III)-Systemen, die diese Bedingungen zumeist erfüllen, kann der paramagnetische Anteil der chemischen Verschiebung mit folgender Gleichung^[26] beschrieben werden:

$$\delta_{\text{para}} = \alpha/T + \varepsilon/T^2$$

mit α = Kontaktanteil, ε = dipolarer Beitrag

Nach Ermittlung des diamagnetischen Anteils kann somit die Gesamtverschiebung in Ihre Einzelteile aufgegliedert werden. Im hier vorliegenden Fall erkennt man eine nahezu lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von $1/T$. Der Kontaktterm liefert demzufolge einen erheblich größeren Anteil als der dipolare Beitrag, wie dies auch in der Literatur^[11] für diverse Eisen(III)-Komplexe beschrieben ist. Letzterer kann demnach für eine Abschätzung der paramagnetischen Verschiebung vernachlässigt werden.^[26]

Für porphyrinoide Systeme lassen sich grundsätzlich zwei verschiedene Arten von Protonen unterscheiden: Die direkt an das π -System gebundenen, welche in der Ringebene liegen (d.h. *meso*-, β - bzw. α -Protonen) und die indirekt gebundenen (in diesem Fall die Methylenprotonen). Wie man sich mit dem Konzept der Spinpolarisation leicht veranschaulichen kann, ändert die paramagnetische chemische Verschiebung das Vorzeichen, sobald ein direkt gebundenes Protonen durch einen Rest CH_2R ersetzt wird (siehe Abbildung 28)

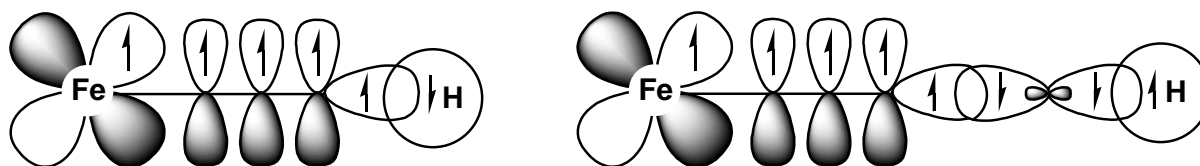


Abbildung 28: Veranschaulichung des Einflusses der π -Spindichte auf die chemische Verschiebung a) direkt b) indirekt an das Aromatensystem gebundener Protonen^[26].

Durch Spindelokalisation wird Spindichte vom Metall-d-Orbital auf die Kohlenstoffe des Ringgerüsts übertragen. Protonen, die direkt an ein aromatisches Kohlenstoffatom gebunden sind, das eine positive Spindichte aufweist, erhalten durch diese Bindung eine negative Spindichte. Anschaulich wird dies, wenn man annimmt, dass durch Austauschwechselwirkung das Bindungselektronenpaar der σ -C-H-Bindung polarisiert wird. So hält sich das Elektron mit parallel ausgerichtetem Spin tendenziell näher am aromatischen Kohlenstoffatom auf, das antiparallel ausgerichtete näher an dem untersuchten Proton. Für den Fall, dass der paramagnetische Anteil den diamagnetischen überwiegt, resultiert mit den oben beschriebenen Vereinfachungen eine negative chemische Verschiebung. Substituiert man nun das Proton durch eine Alkylgruppe, so wird die paramagnetische chemische Verschiebung der nun indirekt gebundenen Methylenprotonen aufgrund der gleichen Ursache positiv.

Erste quantenmechanische Rechnung weisen auf eine positive Spindichte in den α - und β -Positionen hin, wogegen man in den *meso*-Positionen negative Spindichte findet.* Mit den der Porphyrin-Literatur entnommen Grundlagen kann gefolgert werden, dass der paramagnetische Anteil an der chemischen Verschiebung für diese direkt an das konjugierte System gebundene Protonen negativ (α -Position) bzw. positiv (*meso*-Position) sein sollte. Die Methylenprotonen weisen untereinander die gleiche empirische Hyperfeinkopplungs-konstante auf und sollten zudem den gleichen Spindelokalisationsmechanismen unterliegen. Da auch der diamagnetische Anteil für alle Positionen näherungsweise gleich ist, sollte es möglich sein, eine direkte Korrelation zwischen Spindichte auf dem entsprechenden β -Kohlenstoffatom und chemischer Verschiebung herzustellen. Vergleicht man die anhand der Rechnungen erhaltene Abfolge mit der real beobachteten chemischen Verschiebung, so ist eine direkte Korrelation allerdings nicht möglich. Das rührt vermutlich daher, dass die Spindichteverteilung sehr empfindlich auf minimale Änderungen in der Molekülstruktur reagiert, welche durch die Rechnungen auf dem verwendeten Niveau nicht hinreichend genau wiedergegeben wird. Dieses System scheint also mäßig geeignet, um mit einfachen Rechnungen beschrieben zu werden. Eine genauere Untersuchung erfolgt in Kapitel 2.3.2, in dem Verbindungen mit eindeutig identifiziertem Spinzustand und zugleich sehr starrer Geometrie besprochen werden.

Neben der Chlorido-Serie wurde auch die Reihe der entsprechenden Iodido-Komplexe synthetisiert. Anhand des Vergleichs dieser beiden Verbindungsklassen sollte sichergestellt werden, dass es innerhalb der homologen Reihe zu keiner Veränderung der Signalabfolge kommt. Somit sollte auch die Zuordnung und Interpretation der Spektren, die für die Chlorido-Verbindungen diskutiert wurde, auf die höheren Homologen übertragbar sein. Die Signalzuordnung der Iodido-Komplexe erfolgt mit den bereits angesprochenen Argumenten. In

*Dies gilt unabhängig vom berechneten Spinzustand (high spin oder intermediate spin). Niveau: B3LYP/SV(P).

Tabelle 8 sind die chemischen Verschiebungen der unterschiedlichen Verbindungen den einzelnen Positionen zugeordnet.

Tabelle 8: Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den unterschiedlichen Positionen im ^1H -NMR der Verbindungen DMHEBDPFeI (**37**), OEBDPFeI (**32**), HEDMBDPFeI (**38**) und TETMBDPFeI (**39**) (400 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

Ligand (Verbindung)	H3a, H3a' (H3b, H3b')	H4a, H4a' (H4b, H4b')	H6, H6'	H8a, H8a' (H8b, H8b')	H9a, H9a' (H9a, H9a')	H10, H10'
37	34.1, 30.4 (4.6)	84.9, 60.5 (6.1)	39.6	73.0 (-)	51.0, 49.7 (3.7)	-19.4
32	34.6, 30.8 (4.7)	87.9, 59.6 (6.3)	40.4	40.1, 38.7 (5.1)	54.5, 50.8 (3.6)	-20.1
38	33.8, 30.2 (4.8)	141.7 (-)	38.8	39.4, 38.8 (5.0)	53.3, 49.9 (3.5)	-19.3
39	63.3 (-)	140.9 (-)	38.9	39.7, 38.9 (5.1)	55.1, 52.1 (3.5)	-19.3

Auffallend am Vergleich der Halogenserie ist, dass innerhalb der homologen Reihe das Spektrum immer weiter aufspreizt. So ist das Signal der α -Protonen bei der Fluorido-Spezies (**34**) nicht eindeutig detektierbar, bei den Chlorido-Verbindungen überlagert von den Signalen der Methylprotonen und erst durch temperaturabhängige Messungen sichtbar. Das Spektrum des Bromido-Komplexes (**31**) weist dieses Signal bei -14.0 ppm, das der Iodido-Verbindungen bei -20.1 ppm auf. Der Tieffeldbereich des Spektrums ist innerhalb der Serie immer weiter verschoben. Einzig die Methylprotonen besitzen nahezu konstante chemischen Verschiebungen, weisen jedoch keinen klaren Trend innerhalb der Serie auf. Ursache dafür ist vermutlich die schwache Wechselwirkung mit dem paramagnetischen Zentrum, dessen minimale Veränderung des elektronischen Zustands praktisch keine Auswirkungen auf die Peripherie hat. Demgegenüber gewinnen direkte Wechselwirkungen des Axialliganden (wie beispielsweise elektronische Kopplungen über den Raum) mit den Methylgruppen an Gewicht.

In der Porphyrin-Chemie dient die chemische Verschiebung direkt pyrrolisch gebundener Protonen als Marker für den Spinzustand des Systems.^[54] Je stärker deren Signale hochfeldverschoben sind, desto größer ist die Beimischung an intermediate spin-Zustand innerhalb des admixed spin-Systems. Durch den Vergleich reiner high spin- mit reinen

intermediate spin-Systemen kann somit der prozentuale Anteil jeden Zustandes abgeschätzt werden. Da für die hier diskutierte Verbindungsklasse kein Vertreter synthetisiert werden konnte, der auch in Lösung einen reinen intermediate spin-Grundzustand aufweist, ist eine Abschätzung der Einzelbeiträge nicht möglich. Man erkennt jedoch den klaren Trend hin zu einer stärkeren Beimischung des Zustandes kleinerer Multiplizität mit abnehmender Stärke des Axialliganden. Bestätigt wird dieser Trend auch durch *Mößbauer*-Spektren am Festkörper, in denen das Verhältnis von Quadrupolaufspaltung zu Isomerieverschiebung innerhalb der homologen Reihe deutlich ansteigt.

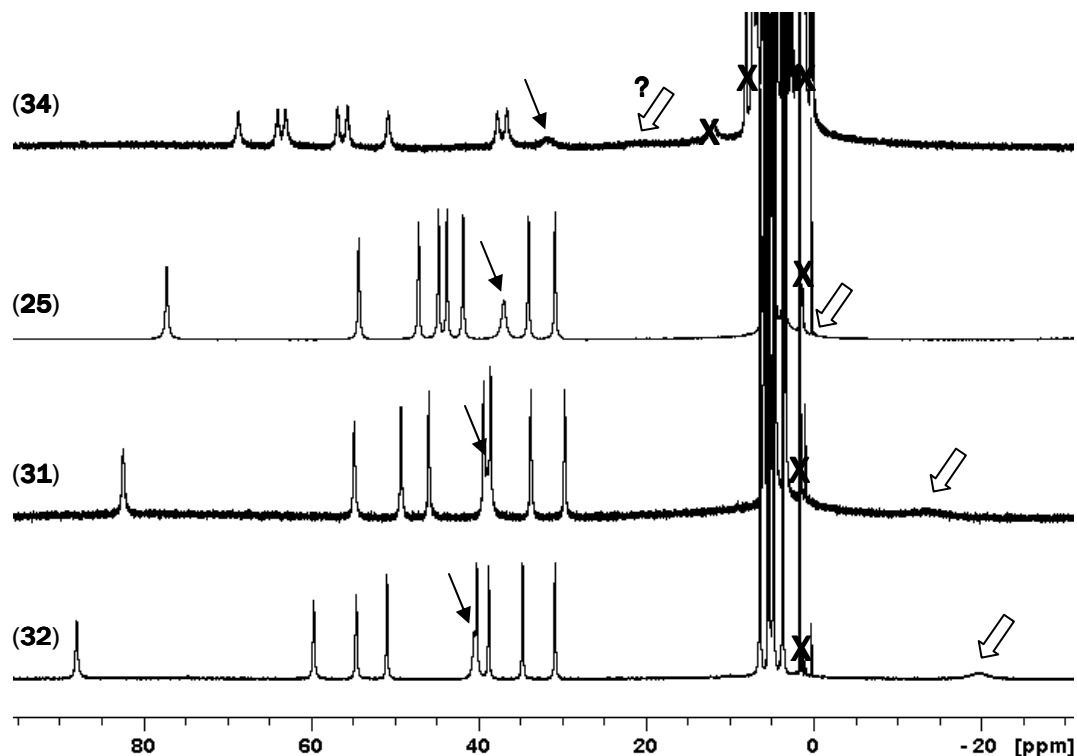


Abbildung 29: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen OEBDPFeF (**34**), OEBDPFeCl (**25**), OEBDPFeBr (**31**), OEBDPFeI (**32** (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT); die dünnen Pfeile markieren die Signale der *meso*-Protonen, die Signale der α -Protonen sind mit massiven Pfeilen gekennzeichnet. Verunreinigungen sind mit X markiert.

SQUID-Magnetometrie

Die Sonderstellung des Difluorido-Komplexes **33** zeigt sich auch anhand der magnetischen Untersuchungen. Vergleicht man die $\chi_{\text{mol}}T/T$ -Kurven der Verbindungen **33** und **25**, so fällt auf, dass in der erstgenannten kein Wendepunkt zu erkennen ist. Die Steigung der Kurve geht jedoch nicht gegen null, sondern bleibt ab ca. 100 K über den gemessenen Temperaturbereich konstant (Abbildung 31). Ein solcher Verlauf ist typisch für antiferromagnetisch gekoppelte Systeme. In diesen ist der Gesamtspin bei niedriger Temperatur, bei der vornehmlich der

Grundzustand populiert ist, geringer als in dem entsprechenden ungekoppelten System.* Mit steigender Temperatur nähert sich $\chi_{\text{mol}}T/T$ -Kurve zunächst nicht einem Grenzwert wie im Falle ungekoppelter Systeme, sondern steigt ausgehend vom $\chi_{\text{mol}}T$ -Wert des Spingrundzustands weiter an bis bei sehr hohen Temperaturen das Niveau des vollständig entkoppelten Systems erreicht wird. Ein solcher Kurvenverlauf zeichnet sich auch für die SQUID-Messung von Verbindung **33** ab, die offensichtlich im Festkörper Wechselwirkungen zwischen den Eisenzentren aufweist. Wie im letzten Abschnitt dieses Kapitels anhand der Kristallstruktur gezeigt wird, lagern die Moleküle im Kristall zu polymeren Ketten zusammen, in denen die einzelnen [OEBDPFeF₂]-Einheiten über zwei Cäsiumionen mit ihren nächsten Nachbarn verknüpft sind. Die daraus resultierende Wechselwirkungen führt zu einer schwach antiferromagnetischen Kopplung, die anhand der SQUID-Messungen sichtbar gemacht werden kann. Extrapoliert man den Kurvenverlauf bis hin zu sehr hohen Temperaturen, so ergibt sich daraus ein high spin-Grundzustand für das entkoppelte System.

Deutlich anders verhält es sich mit den magnetischen Messungen der fünffach koordinierten Verbindungen OEBDPFeCl (**25**), OEBDPFeBr (**31**) und OEBDPFeI (**32**). Die Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur (*Curie*-Plot) zeigt bis ca. 200 K einen linearen Anstieg, der bei zunehmender Temperatur immer flacher wird und so zu einer Krümmung der Kurve führt. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei der Chlorido-Spezies **25** (Abbildung 30a). Der in der Literatur^[55] als reiner intermediate spin beschriebene Chlorido-octaethyltetrazaporphyrinatoeisen(III)-Komplex (OETAPFeCl, **40**) zeigt ein analoges Verhalten. Die Autoren diskutieren die Abweichung vom *Curie*-Verhalten jedoch nicht, auch wenn anhand der *Mößbauer*-Daten die thermische Population eines angeregten high spin-Zustands erkennbar wird.

* Die Stärke der Kopplung wird beschrieben durch den isotropen Austauschparameter J , der für ferromagnetisch gekoppelte Systeme positiv, im Falle einer antiferromagnetischen Kopplung negativ ist.

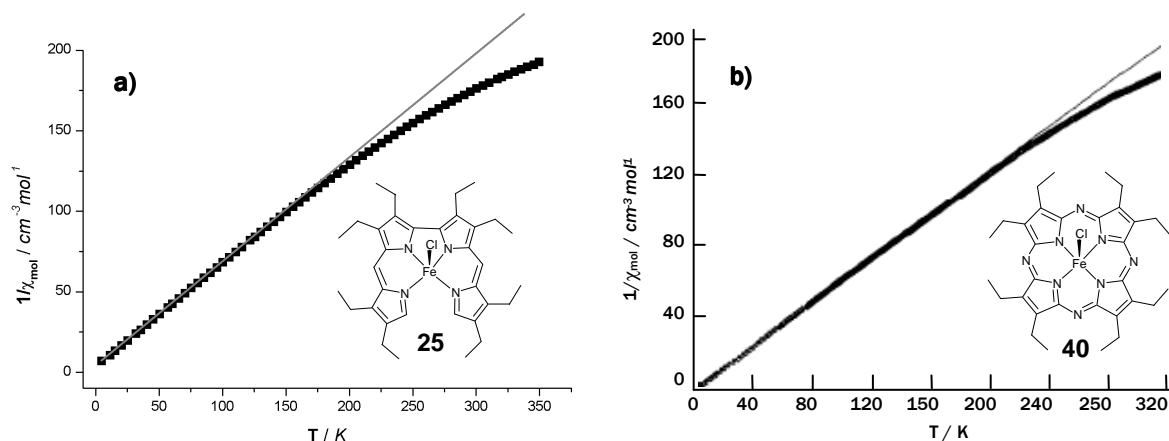


Abbildung 30: Curie-Plots für die Verbindungen a) OEBDPFeCl (**25**), und b) OETAPFeCl (**40**)^[55]. OETAP = Octaethyltetrazaporphyrin-Dianion.

In der Auftragung des Produkts aus paramagnetischer Suszeptibilität und absoluter Temperatur gegen die Temperatur erkennt man die Abweichung vom klassischen Verhalten eines Paramagneten noch deutlicher. Die Kurve nähert sich mit zunehmender Temperatur zunächst einem konstanten Wert, um dann bei weiterer Wärmezufuhr erneut leicht anzusteigen (Abbildung 31b).

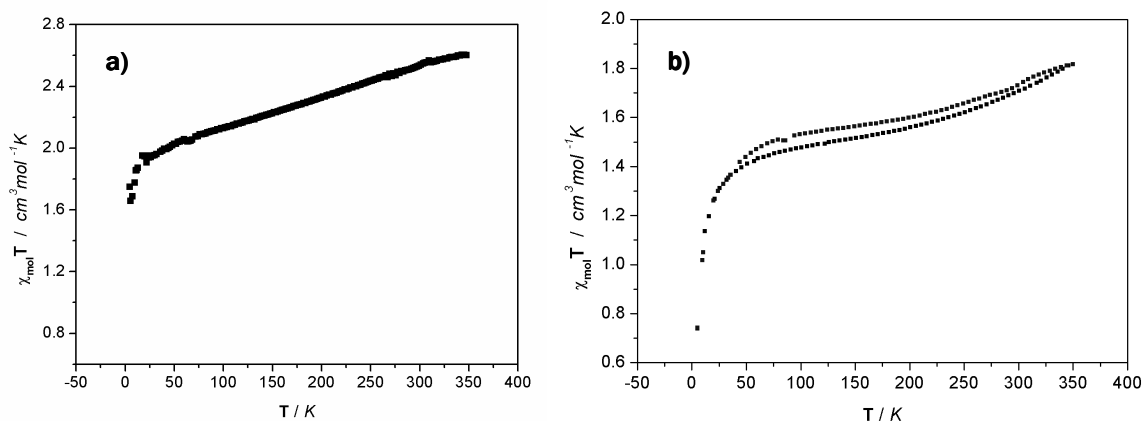


Abbildung 31: SQUID-Messungen von a) Cs[OEBDPFeF₂] (**33**) und b) OEBDPFeCl (**25**) in der Auftragung $\chi_{\text{mol}}T / T$.

Zudem erhält man eine Hysterese wenn die Messung sowohl bei zunehmender Temperatur als auch beim Abkühlen durchgeführt wird. Diese Phänomenologie ist allen fünffach koordinierten Halogenido-Komplexen gemein und für die einzelnen Proben reproduzierbar. Eine Verfälschung der Spektren durch Verunreinigungen kann also ausgeschlossen werden.

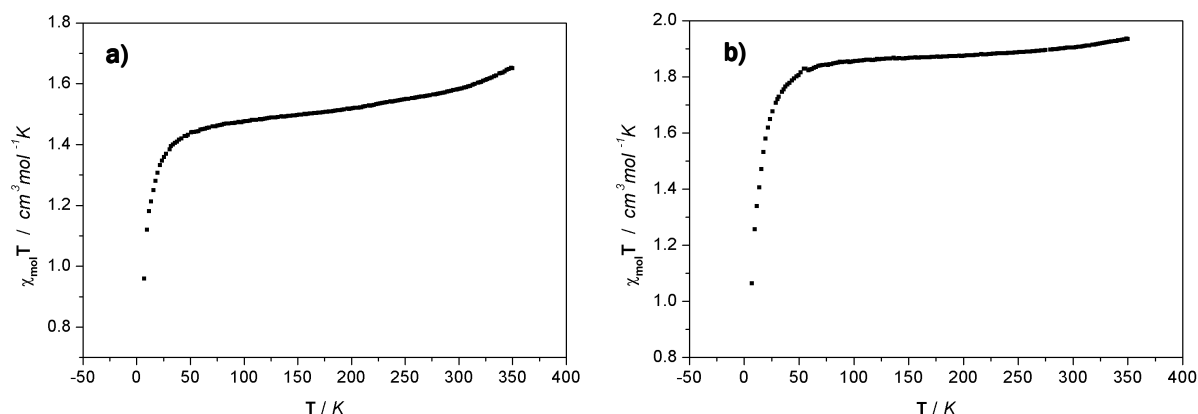


Abbildung 32: Abhängigkeit des Produkts aus Temperatur und molarer Suszeptibilität und der Verbindungen a) OEBDPFeBr (**31**) und b) OEBDPFeI (**32**) von der Temperatur.

Zur Deutung dieses Verhaltens betrachtet man zunächst den Tieftemperaturbereich der Spektren. Die ermittelten μ_{eff} -Werte sind für den unteren Temperaturbereich gut in Einklang zu bringen mit einem intermediate spin-System, d.h. einem Grundzustand von $S = 3/2$. Die darauffolgende Zunahme der Suszeptibilität und damit auch des μ_{eff} -Werts weist auf die Population eines Zustandes höherer Multiplizität hin. In der Literatur ist dieses als spin transition bezeichnete Verhalten für verschiedene Übergänge beschrieben. Besonders prominent sind die Beispiele für high spin \leftrightarrow low spin-Wechsel^[56], man findet jedoch auch Übergänge ausgehend vom intermediate spin-Zustand^[57]. Als Ursachen für einen solchen Spinwechsel sind sowohl Druck- als auch Temperaturänderungen bekannt. Zudem gibt es verschiedene Typen von Übergängen, die wie folgt zusammengefasst werden können:

- Der Übergang kann abrupt innerhalb weniger K oder aber sehr flach über einen weiten Temperaturbereich hinweg erfolgen
- Der Übergang kann vollständig sein sowohl bei hoher als auch bei niedriger Temperatur oder auch unvollständig bei einer oder beiden Temperaturen.
- Die Suszeptibilitätskurve kann für den Abkühl- und Erwärmungsprozess absolut identisch sein oder eine Hysterese aufweisen. Die kritische Temperatur* ist im letzteren Fall beim Abkühlen niedriger als beim Erwärmen.

Für die Erklärung des Mechanismus auf molekularer Ebene muss zunächst der Unterschied zwischen den Spezies in den beteiligten Spinzuständen herausgearbeitet werden. Porphyrinoide high spin-Eisen(III)-Verbindungen zeichnen sich durch verlängerte Fe-N-Bindungen ($>2.00 \text{ \AA}$) und die gleichmäßige Halbbesetzung der 3d-Orbitale aus. In den entsprechenden i.s. Komplexen sind die Fe-N-Abstände deutlich verkürzt ($\sim 1.90 \text{ \AA}$) und das höchste d-Orbital (b_1 , $d_{x^2-y^2}$) bleibt

* Die kritische Temperatur ist allgemein definiert als die Temperatur, bei der jeweils 50% der Moleküle die Spinzustände aufweisen, zwischen denen der Übergang erfolgt.

unbesetzt.^[11e] Für die Betrachtung des Übergangs von intermediate spin zu high spin ist der Unterschied der *Gibbs*'schen freien Energie zwischen den beiden Zuständen relevant, d.h.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\text{mit } \Delta G = G_{\text{hs}} - G_{\text{is}}, \Delta H = H_{\text{hs}} - H_{\text{is}}, \Delta S = S_{\text{hs}} - S_{\text{is}}$$

Die Entropie setzt sich dabei zusammen aus einem elektronischen und einem vibronischen Beitrag. Der elektronische Anteil ergibt sich aus dem Verhältnis der Entartungen von high spin- zu intermediate spin-Zustand und ist aus Symmetriegründen stets positiv und größer als eins. Der vibronische Beitrag ist ebenfalls positiv und größer als eins, was einfach verständlich ist, wenn man berücksichtigt, dass aufgrund der verlängerten Ligand-Metall-Bindungen im high spin-System stärkere Schwingungen möglich sind.

Für den Tieftemperaturbereich, in dem der Enthalpie-Faktor dominiert, ist somit bevorzugt der intermediate spin-Zustand populierte, oberhalb der kritischen Temperatur begünstigt der Entropiebeitrag die Population des high spin-Zustands.

Die bisherige Beschreibung des temperaturinduzierten Spinwechsels vernachlässigt alle intermolekularen Wechselwirkungen. Diesen wird im regulären Lösungsmodell^[30] durch Addition eines Wechselwirkungsterms zu der *Gibbs*-Gleichung Rechnung getragen, welcher in erster Näherung temperaturunabhängig ist. Er repräsentiert die Wechselwirkungsenergie zwischen Molekülen unterschiedlichen Spins im Vergleich zu Molekülen gleichen Spinzustands und stellt somit ein Maß für die Tendenz eines Moleküls dar, sich mit gleichgerichteten statt antiparallel gerichteten Molekülen zu umgeben. Das zugrundeliegende Phänomen wird als Kooperativität bezeichnet und ist bisher noch sehr unzureichend verstanden. Es erklärt jedoch mit einfachen Mitteln das Auftreten von Hysterese, welche auch in den hier untersuchten Verbindungen zu beobachten ist.

Durch Anpassen des Graphen mit einer einfachen *Boltzmann*-Verteilung kann unter den beschriebenen Näherungen der Energieunterschied zwischen den am Übergang beteiligten Zuständen für geringe Beimischungen des h.s.-Zustands abgeschätzt werden. Für den hier beschriebenen Chlorido-Komplex (**25**) ergibt sich eine Energiedifferenz von ca. 428 cm⁻¹, was mit einer messbaren Population des angeregten Zustands bei Raumtemperatur in Einklang steht.

Interessant ist an dieser Stelle auch die Untersuchung des Tetramethyl-Derivats **36** des Chlorido-Komplexes. Wie an späterer Stelle anhand der Kristallstruktur gezeigt, ist der Bidipyrin-Ligand in **36** weniger aus einer Ebene ausgelenkt als in der entsprechenden Octaethyl-Verbindung **25**. Aufgrund der veränderten Überlappungen der Orbitale des Eisenatoms mit den Ligandorbitalen sollte auch die Suszeptibilität beeinflusst werden. Abbildung 33 zeigen die Auftragung von χT gegen T für das Octaethyl- **25** und das Tetraethyl-Derivat **36**.

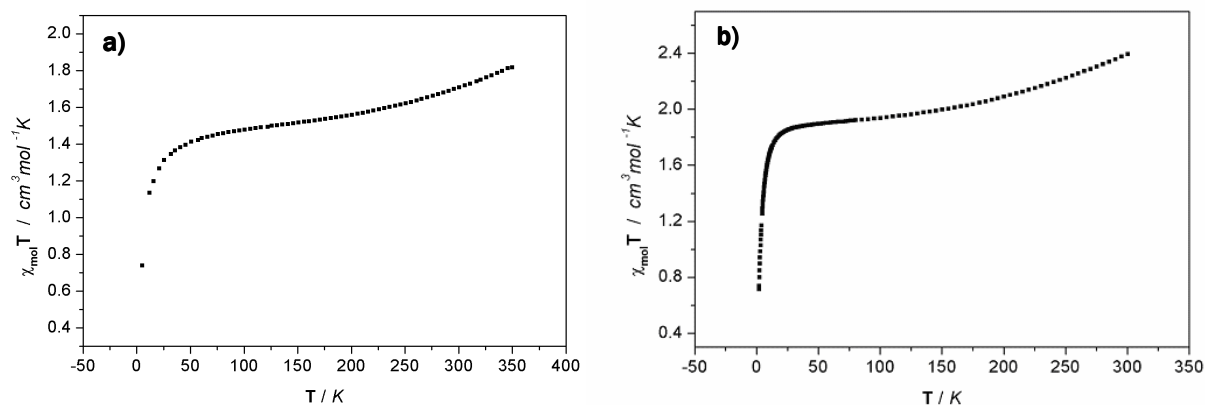


Abbildung 33: SQUID-Messungen von a) OEBDPFeCl (**25**) und b) TETMBDPFeCl (**36**) in der Auftragung $\chi_{\text{mol}}T / T$.

Im Vergleich zu den vorhergehenden Graphen erkennt man, dass die $\chi_{\text{mol}}T$ -Kurve sehr schnell den intermediate spin-Wert erreicht und deutlich früher zu höheren Werten ansteigt. Der high spin-Zustand wird bereits bei tieferen Temperaturen und zudem vollständiger populiert als im Fall der octaethylsubstituierten Spezies **25**.

EPR-Spektroskopie

Als sogenannte *Kramers-Systeme*, d.h. Verbindungen mit halbzahligem Spin sind einfache mononukleare Eisen(III)-Komplexe mit konventioneller EPR grundsätzlich zugänglich. Aufgrund der schnellen Elektronen-Relaxationszeit T_e , die bereits im Zusammenhang mit der NMR-Spektroskopie angesprochen wurde, müssen die Messungen jedoch bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt werden (d.h. 2 bis 40 K). Eine Untersuchung des Spinzustandes in Abhängigkeit von der Temperatur ist also nur in begrenztem Umfang möglich. Die Methode kann demnach nicht für die Bestätigung der erhaltenen SQUID-Daten herangezogen werden, liefert aber dennoch wertvolle Erkenntnisse über die Elektronen-struktur der Verbindungen in Lösung. So sind anhand der erhaltenen g -Werte sowohl Rückschlüsse auf die Symmetrie als auch direkte Aussagen über den Spinzustand der Komplexe möglich. Für axialsymmetrische Verbindungen (wie beispielsweise Porphyrin-Komplexe) erhält man lediglich zwei g -Werte, die als g_{\perp} und g_{\parallel} bezeichnet werden.* Hingegen liefern die hier diskutierten Systeme aufgrund der helikalen Bidipyrin-Anordnung rhombische Spektren, in denen g_{\perp} in g_1 und g_2 aufspaltet (g_{\parallel} wird in diesem Fall als g_3 bezeichnet).

In erster Näherung kann der Hamilton-Operator, welcher die Abweichung des g -Tensors vom g -Wert des freien Elektrons g_e beschreibt, aus drei Komponenten zusammengesetzt werden. Einem Ein-Elektronen-Spin-Zeeman-Operator (\hat{H}_Z), einem Orbital-Zeeman-Operator (\hat{H}_L) und den Kernspin-Orbital-Kopplungs-Operatoren ($\hat{H}_{\text{SO}(N)}$). Für eine quantitative Beschreibung der Systeme müssen zusätzlich Zwei-Elektronen-Beiträge zu den Spin-Bahn-Kopplungs-Operatoren sowie eine

* Die Indizes senkrecht und parallel beziehen sich dabei auf die ausgezeichnete (z -) Achse.

relativistische Korrektur der kinetischen Energie, die durch eine Spin-Zeeman-artige Wechselwirkung beschrieben werden kann, berücksichtigt werden.^[58]

Das Zusammenspiel der Operatoren \hat{H}_L und $\hat{H}_{SO(N)}$ liefert dabei den entscheidenden Beitrag zur Abweichung des g-Tensors vom g-Wert des freien Elektrons. Somit ist einsichtig, dass es für unterschiedliche Metallzentren jeweils spezifische Erwartungswerte für den g-Tensor gibt, die abhängig vom Spinzustand unterschiedliche Größen annehmen. Für Porphyrin-Komplexe oder andere axialsymmetrische Eisen(III)-Verbindungen gilt dabei näherungsweise folgenden Zuordnung:

- $g_{\perp} \sim 6, g_{\parallel} \sim 2 \rightarrow S = 5/2$ (high spin)
- $g_{\perp} \sim 4, g_{\parallel} \sim 2 \rightarrow S = 3/2$ (intermediate spin)
- $g_{\perp} \sim 2, g_{\parallel} \sim 2 \rightarrow S = 1/2$ (low spin)

Für sogenannte admixed spin-Systeme ergeben sich die g-Werte als gewichtetes Mittel zwischen den reinen Grenzfällen. In der Literatur wird diese Näherung deshalb verwendet, um die prozentuale Zusammensetzung solcher Verbindungen mit admixed spin abzuschätzen:^[11d]

$$\text{i.s. (\%)} = [(6.0 - g_{\perp})/2] \times 100$$

Für high spin- bzw. intermediate spin-Systeme mit $E > 0$ spaltet g_{\perp} zwar nicht voll symmetrisch um $g = 6$ bzw. $g = 4$ auf^[59], für kleine E-Werte kann die obige Gleichung jedoch näherungsweise auch auf rhombische Systeme übertragen werden, indem man g_{\perp} durch $[(g_x + g_y)/2]$ ersetzt.

Die sechsfach koordinierte Difluorido-Verbindung **33** wurde sowohl im Einkristall als auch in Lösung vermessen. Aufgrund von Relaxationseffekten ist die Linienbreite in der Festkörpermessung sehr groß. Da aus technischen Gründen lediglich die Drehung um eine Achse möglich war, kann zudem nicht sichergestellt werden, dass bei der Einkristallmessung die maximalen g-Werte beobachtet wurden. Für die Lösungsspektren wurde der Difluorido-Komplex **33** im EPR-Röhrchen erzeugt, um einen Überschuss an Fluorid zu gewährleisten. Aufgrund des Gleichgewichts zwischen fünffach und sechsfach koordinierter Spezies erhält man ein überlagertes Spektrum. Deshalb wurden für diese Verbindung keine Simulationen durchgeführt und lediglich die g-Werte anhand des Lösungsspektrums abgeschätzt.

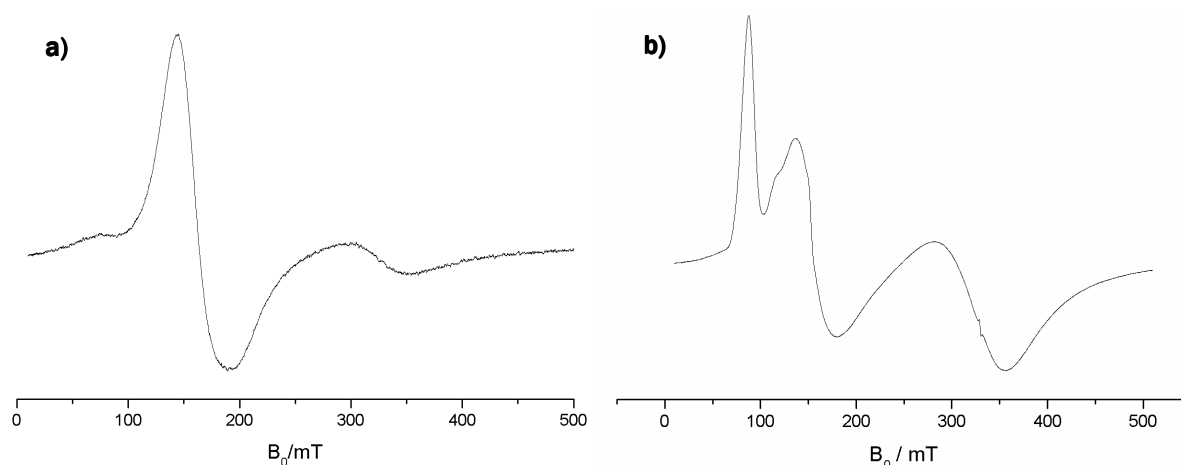


Abbildung 34: EPR-Spektren von Cs[OEBDPFeF₂] (**33**) a) im Einkristall, b) in Lösung (CH₂Cl₂, 30 K, 9.2 GHz).

In Abbildung 34 sind die EPR-Spektren von Cs[OEBDPFeF₂] (**33**) im Festkörper (a) und in Lösung (b) gezeigt. Man erkennt in beiden Spektren, dass es sich um eine rhomboedrische Verbindung handelt, wobei im Festkörper-Spektrum die g_1 -Komponente gegenüber der Messung in Lösung verschwindend klein wird.* Dieser Unterschied ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei der Einkristallmessung lediglich die Drehung um eine Kristallachse möglich war, sodass die relativen Intensitäten der beobachteten g -Werte nicht zwangsläufig denen der isotropen Spektren entsprechen. Die Unterschiede in der Linienbreite sind für verschiedene Probenpräparationen zu erwarten und auf veränderte Relaxationszeiten in diesen Medien zurückzuführen. In dem Lösungsspektrum erkennt man zusätzlich eine Aufspaltung der g_2 -Komponente, welche wahrscheinlich aus dem in Lösung vorliegenden Gleichgewicht von fünffach und sechsfach koordinierter Verbindung resultiert. Anhand der beiden Spektren können g -Werte von $g_1 = 8.10$, $g_2 = 4.25$, $g_3 = 1.85$ im Festkörper bzw. $g_1 = 7.62$, $g_2 = 4.21$, $g_3 = 1.86$ in Lösung abgeschätzt werden, welche in Einklang mit einer Beschreibung der Verbindung als high spin-Eisen(III)-Spezies steht.

Bei den höheren Homologen handelt es sich ebenfalls um high spin-Komplexe mit rhombischem g -Tensor. Die Rhombizität variiert dabei nur geringfügig innerhalb der homologen Reihe, wobei der Unterschied zwischen Iodido- **32** und Bromido-Verbindung **31** am kleinsten ist. Abbildung 35 zeigt die experimentell gemessenen Spektren von **25**, **31** und **32** im Vergleich mit den zugehörigen Simulationen. Die Parameter der Spektrensimulationen mit sowie die anhand des Spektrums ermittelten g -Werte sind in Tabelle 9 aufgelistet.

* Eine alternative Interpretation, dass das kleine Signal bei ca. 80 mT nicht zu der Hauptverbindung gehört ist insofern unwahrscheinlich, als aufgrund der SQUID- und Mößbauer-Daten ein intermediate spin-Grundzustand im Festkörper für diesen Komplex ausgeschlossen werden kann.

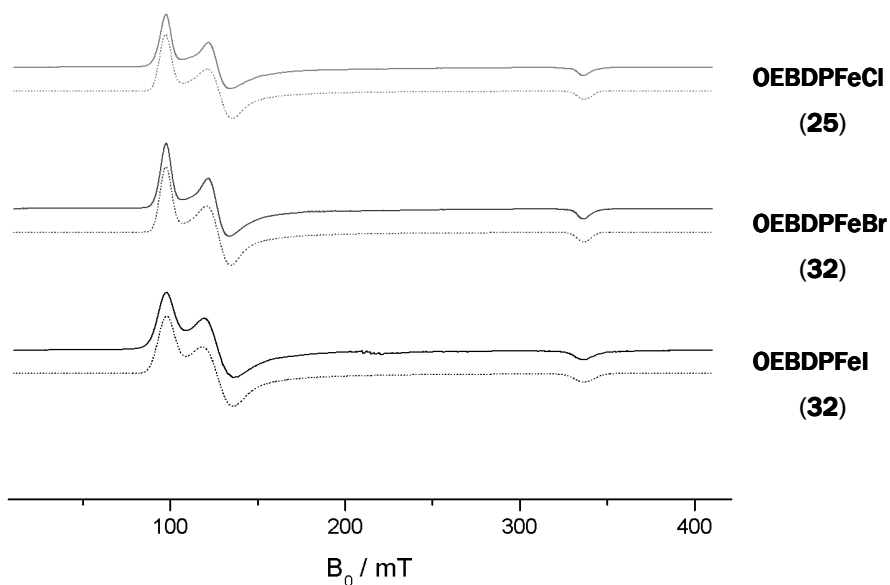


Abbildung 35: EPR-Spektren der Verbindungen OEBDPFeCl (**25**), OEBDPFeBr (**31**) und OEBDPFeI (**32**) (—) mit Simulationen (---) (30K, CH₂Cl₂, 9.2 GHz).

Tabelle 9: Analyse der EPR-Spektren von OEBDPFeCl (**25**), -Br (**31**) und -I (**32**) mit der Matlab-Fitfunktion „fminsearch“ (Simplex) und dem Simulationsprogramm Easyspin-2.5.1^[60] (S=5/2, knots=71, spline=4).

	OEBDPFeCl (25)	OEBDPFeBr (31)	OEBDPFeI (32)
Frequenz /GHz	9.2250	9.2284	9.2266
$g_x(\text{real})$	1.777	1.781	1.779
$g_y(\text{real})$	2.174	2.177	2.171
$g_z(\text{real})$	1.958	1.959	1.958
D /cm ⁻¹ (fixiert)	10	10	10
E /cm ⁻¹	0.097	0.090	0.094
Linienbreite /mT (fixiert)	7.74	7.74	7.74
g_x - strain	0.146	0.137	0.128
g_y - strain	0.0004	0.0004	0.071
g_z - strain	0.344	0.0309	0.061
Abweichung	0.170	0.082	20.3
g_1	7.01	6.75	6.74
g_2	4.89	5.18	5.20
g_3	1.93	1.96	1.96

Aus den Spektren-Simulationen von OEBDPFeCl (**25**) ergibt sich nur eine untere Grenze für D . Ab ca. 10 cm^{-1} erscheinen weitere Resonanzen im verfügbaren Feldbereich (0-1.6 T). Für D -Werte größer 10 cm^{-1} ergeben sich gleichgute Übereinstimmungen mit dem Experiment. Das Vorzeichen von D und E muss zudem gleich sein, wobei der absolute Wert mit den Simulationen nicht bestimmt werden kann. Aufgrund folgender Überlegung kann man das Vorzeichen jedoch abschätzen: Für positive Werte des Nullfeldaufspaltungsparameters D nimmt die Energie der Subzustände in folgender Reihenfolge zu: $E(|^5/2, \pm 1/2\rangle) < E(|^5/2, \pm 3/2\rangle) < E(|^5/2, \pm 5/2\rangle)$ (Abbildung 36a). Für Systeme mit sehr großen Werten für D kann man davon ausgehen, dass bei tiefen Temperaturen ausschließlich der unterste Subzustand populiert ist, d.h. der Zustand $|^5/2, \pm 1/2\rangle$ bzw. $|^5/2, \pm 5/2\rangle$ im Falle von $D > 0$ bzw. $D < 0$. Mit der Auswahlregel $\Delta M_S = \pm 1$ sind ausschließlich für Systeme mit positivem D Übergänge innerhalb des untersten Dubletts erlaubt. Systeme mit sehr großen negativen Werten für D sollten demgegenüber bei sehr tiefen Temperaturen EPR-silent sein.*

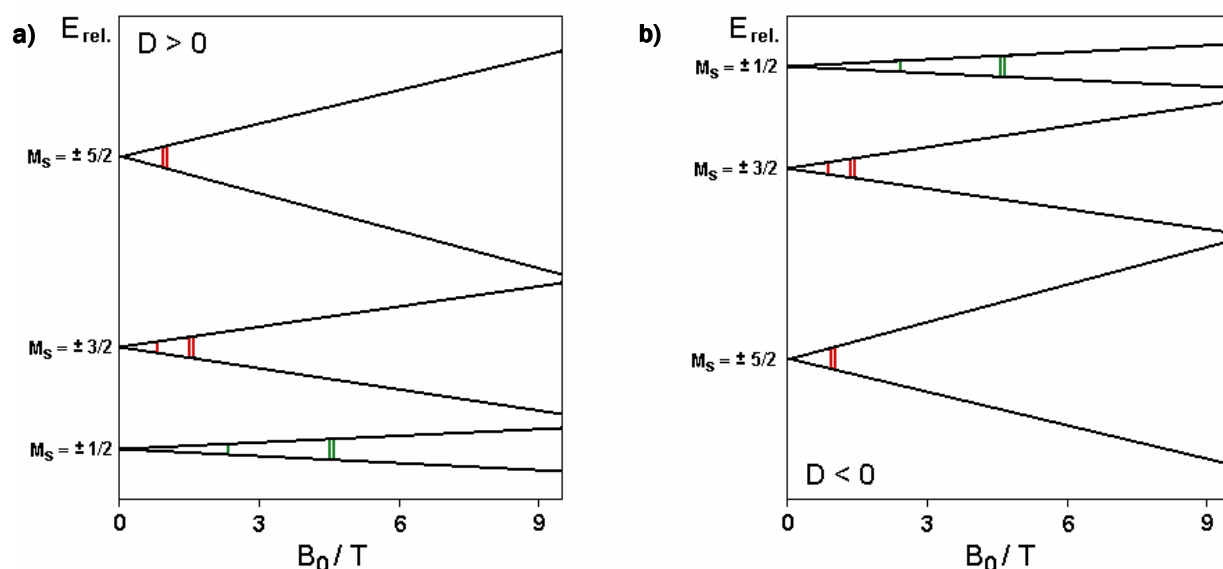


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Spin-Unterniveaus als Funktion des Magnetfeldes für den Spinzustand $S = 5/2$ unter der Annahme eines axialen Nullfeldaufspaltungstensors mit $D = 10 \text{ cm}^{-1}$ (a) bzw. $D = -10 \text{ cm}^{-1}$ (b) und isotropem $g = 2.00$. Die einfachen Linien repräsentieren die Energie eines Mikrowellen-Quants mit 35 GHz, die doppelten Linien entsprechen der Energie eines Quants mit einer Frequenz von 95 GHz. Grüne Linien stellen formal erlaubte Übergänge, rote Linien normalerweise verbotene Übergänge dar. [33]

Aufgrund dieser Überlegungen kann also davon ausgegangen werden, dass der Nullfeldaufspaltungsparameter in den hier untersuchten Systemen positiv ist. Unterstützt wird

* Dieses Verbot gilt nur für ideale Systeme, in denen L und S "gute" Quantenzahlen sind. Für Systeme mit Spin-Bahn-Kopplungsanteilen wird das Verbot partiell aufgehoben, sodass zusätzliche Übergänge sichtbar werden. Allerdings sind die entsprechenden Signale für Komplexe der 3d-Übergangsmetalle zumeist von deutlich geringerer Intensität als die der klassisch erlaubten Übergänge.

diese These von der Literatur, welche mithilfe der Ligandenfeldtheorie für trigonal bipyramidale Systeme D-Werte größer null vorhersagt.^[61]

Aufgrund der bereits angesprochenen großen Linienbreite ist keine Superhyperfeinstruktur von Stickstoff ($I = 1$) zu erkennen. Zudem unterscheiden sich alle Stickstoffatome untereinander minimal, sodass eine theoretisch vorhandene Kopplung aufgrund der Überlagerung dieser vier Aufspaltungsmuster stark verschmiert. Das Ausbleiben einer Superhyperfeinkopplung mit den verschiedenen Halogeniden deutet daraufhin, dass sich entweder keine große Spindichte auf den entsprechenden Axialliganden befindet oder aber die Lage des g-Tensors in diesen Verbindungen erheblich von derselben in Porphyrinen abweicht.* Für Porphyrine konnte durch EPR-Messungen am Einkristall gezeigt werden, dass das Koordinatensystem des g-Tensors weitestgehend mit dem des Moleküls übereinstimmt.^[62] Da die Geometrie der offenkettigen Systeme jedoch eher als verzerrte trigonale Bipyramide denn als tetragonale Pyramide beschrieben werden kann, ist eine Übertragung auf diese Systeme nicht zulässig. Die g-Werte werden aus diesem Grund mit g_1 , g_2 und g_3 bezeichnet, um keine Zuordnung zu den Molekülkoordinaten zu suggerieren.

Erste quantenmechanische Rechnungen zeigen zudem, dass die Spindichte auf den Axialliganden für die offenkettigen Systeme tendenziell größer ist als bei den makrozyklischen Verbindungen OESCorFel (**87**) und OEORCorFel (**42**). Letztere weisen bei gleichen Messbedingungen eine sehr gut aufgelöste Hyperfeinstruktur auf (siehe Kapitel 2.3.2 und 2.3.3).

Die unterschiedlich substituierten Derivate können anhand der EPR-Spektren nicht unterschieden werden. Selbst die tetramethylsubstituierten Spezies zeigen trotz der geringeren Helizität des Bidipyrin-Liganden im Festkörper keine signifikanten Unterschied in der Rhombizität des g-Tensors. Das ist dadurch zu erklären, dass zum einen die Struktur im Glas erheblich von der Festkörperstruktur abweichen kann und dass zum anderen eine Veränderung der Komplexsymmetrie nicht zwangsläufig die gleiche Änderung des g-Tensors hervorruft.

Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie ist eine sehr empfindliche Methode, um Informationen über Bindungen, Oxidationszustände, magnetische Eigenschaften und im Speziellen auch den Spinzustand verschiedener Metallkomplexe zu untersuchen. Anwendung findet diese Methode vor allem bei Eisenverbindungen, da diese alle notwendigen Eigenschaften (niederenergetischer Übergang, hohe Lebensdauer des angeregten Zustands, ausreichende natürliche Häufigkeit des entsprechenden Isotops, relativ langlebiger Precursor, hoher Absorptionsquerschnitt usw.)

* Für die Halogenkomplexe verschiedener Eisenporphyrine sind in der Literatur Superhyperfeinstrukturen der g_{\parallel} -Komponente beschrieben, die anhand der Kopplungskonstanten und Multiplizitäten eindeutig auf Wechselwirkungen mit dem Axialliganden zurückgeführt werden können.

aufweisen. Die Methode basiert auf der rückstoßfreien Resonanzabsorption von γ -Strahlung von Atomen des gleichen Isotops. Als Strahlungsquelle dient dabei ein radioaktives Isotop eines Elements, dass zu einem angeregten Zustand des zu untersuchenden Kerns zerfällt, welcher wiederum unter Entsendung von γ -Strahlung zum Grundzustand zurückkehrt. Für die Untersuchung von ^{57}Fe verwendet man als Quelle ^{57}Co , wobei die Energie des γ -Quants durch Oszillation der Strahlungsquelle variiert wird (Nutzung des *Doppler*-Effekts^[63]). Die Energie, bei der Resonanzabsorption eintritt, liefert dann Informationen über die Eigenschaften der untersuchten Probe.^[64]

Unter dem sogenannten center shift (CS) versteht man die Verschiebung, um die das Zentrum des *Mößbauer*-Spektrums relativ zu einer Referenz (in diesem Fall metallisches α -Fe) verschoben ist. Er setzt sich zusammen aus der Isomerieverschiebung δ_{iso} und dem *Doppler*-Effekt zweiter Ordnung (SOD).

$$\text{CS} = \delta_{\text{iso}} + \text{SOD}$$

Der zweite Term ist temperaturabhängig und liefert für hohe Temperaturen eine zusätzliche Verschiebung von bis zu 0.07 mm/s bei einer Temperaturerhöhung von 100 K. Für die Interpretation von Messungen bei Raumtemperatur kann er in erster Näherung vernachlässigt werden, weswegen der Begriff center shift häufig synonym zur Isomerieverschiebung verwendet wird. Diese spiegelt, vereinfacht gesagt, den Einfluss der Ladungsdichte auf die Energieniveaus von Kerngrund- und angeregtem Zustand wider. Sie ist wie folgt definiert:

$$\delta_{\text{iso}} = \left[\frac{4}{5} \pi z e^2 r^2 (\delta r / r) \right] [|\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_B|^2] \approx \text{konst} * [|\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_B|^2]$$

mit z = Ordnungszahl, r = mittlerer Radius des Kerns, δr = Kernradiendifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand, $|\psi_s(0)_A|$ bzw. $|\psi_s(0)_B|$ = Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der s-Elektronen im Kernvolumen von A (Probe) bzw. B (Quelle).

Der Term in der ersten Klammer beschreibt dabei den Einfluss der Valenzelektronen auf die Kernelektronen und ist nahezu konstant. Den Hauptbeitrag zur Isomerieverschiebung liefern also

1. die Veränderung der Anzahl an Elektronen im höchsten besetzten s-Orbital (hier 4s) und
2. Abschirmungseffekte von Elektronen der äußeren p- und d-Orbitale.

Da für ^{57}Fe gilt $\delta r / r < 0$ führt ein Anstieg von Kernelektronendichte zu einer Abnahme der Isomerieverschiebung.

Kerne mit einer Spinquantenzahl $I > 1/2$ weisen eine nicht-sphärische Ladungsverteilung auf. Die Größe dieser Asymmetrie wird durch das Kern-Quadrupolmoment Q beschrieben. Die

Wechselwirkung eines solchen „verzerrten“ Kerns mit einer nicht-kugelsymmetrischen elektronischen Ladung, d.h. einem elektronischen Feldgradienten EFG, führt zu einer Aufspaltung der Kernenergieniveaus. Da der ^{57}Fe -Kern im Grundzustand einen Spin von $I = 1/2$ besitzt und somit kein Quadrupolmoment aufweist, bleibt er von einem EFG unbeeinflusst. Der angeregte Zustand hingegen besitzt eine Spinquantenzahl von $I = 3/2$ und wird somit in Anwesenheit eines EFG's in zwei Subzustände aufgespalten. Die Separation dieser Zustände wird als Quadrupolaufspaltung ΔE_Q bezeichnet und ist wie folgt definiert:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q Q (\eta^2/3)^{1/2}$$

wobei η die Asymmetrie des diagonalisierten EFG's beschreibt gemäß

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$$

mit den Diagonalelementen des EFG-Tensors V_{zz} , V_{yy} , V_{xx} , für die konventionsgemäß gilt $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$.

Die Quadrupolaufspaltung bzw. der Parameter η repräsentieren demzufolge die Besetzung der d-Orbitale sowie die Ligandenladungen in der Umgebung des Eisenkerns. Normalerweise verwendet man statistisch orientierte, polykristalline Proben, die mit einer unpolarisierten Einlinienquelle bestrahlt werden. Sind diese diamagnetisch oder auch schnell relaxierende paramagnetische Proben, so besteht das Absorptionsspektrum aus zwei Linien gleicher Intensität mit einem Abstand von ΔE_Q (Abbildung 37).*

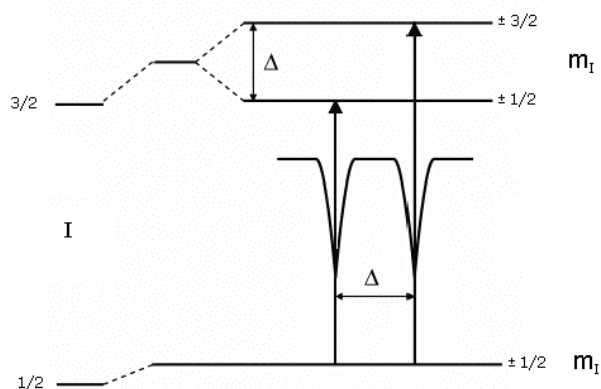


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Kernübergänge für einen ^{57}Fe -Kern mit Grundzustand $I = 1/2$ und angeregtem Zustand $I^* = 3/2$ und resultierendes Mößbauer-Spektrum.

* Als Mechanismen, die zu einer Asymmetrie der Absorptionsintensitäten führen können, nennt die Literatur eine Orientierungspräferenz der Kristalle, den sogenannten *Goldanskii-Karyagin-Effekt*^[64], sowie eine langsame elektronische Spin-Relaxation.

In Anwesenheit eines Magnetfeldes, mit dem das Kernspinmoment wechselwirkt, werden die Kernzustände in weitere Unterzustände aufgespalten (sog. *Zeeman-Aufspaltung*). Das Magnetfeld setzt sich aus unterschiedlichen Komponenten zusammen, welche in der Summe als effektives Magnetfeld B_{eff} bezeichnet werden:

$$B_{\text{eff}} = B_{\text{intern}} + B_{\text{extern}} = (B_{\text{Kontakt}} + B_{\text{Orbital}} + B_{\text{dipolar}}) + B_{\text{extern}}$$

mit B_{intern} = molekülinternes Magnetfeld, B_{extern} = äußeres Magnetfeld

Das interne Magnetfeld wird erzeugt durch unvollständig besetzte Schalen am Atom selbst und setzt sich wiederum aus drei Feldern zusammen, dem Kontaktfeld B_{Kontakt} , dem Orbitalfeld B_{Orbital} und dem dipolaren Feld B_{dipolar} . Der Spin der Elektronen in der unvollständig besetzten Schale polarisiert die Spindichte am Kern und erzeugt dadurch das Kontaktfeld B_{Kontakt} . Aufgrund des Orbitalmomentes dieser Elektronen wird zusätzlich das Orbitalfeld B_{Orbital} wirksam. Aus den Elektronenspins resultiert zudem ein dipolares Magnetfeld B_{dipolar} . Das externe Feld kann in einer sog. magnetischen *Mößbauer-Messung* von außen angelegt werden, um zusätzliche Informationen über die *Zeeman-Niveaus* von Grund- und angeregtem Zustand zu erhalten. Es kann jedoch auch aus der Probe selbst stammen, vorausgesetzt, dass die in der Kristallpackung benachbarten Moleküle ebenfalls ein magnetisches Moment besitzen und dem untersuchten Kern so nahe sind, dass dieses wirksam wird.

Durch das Magnetfeld werden die Kernniveaus in $(2I + 1)$ Sublevels aufgespalten. Für den ^{57}Fe -Kern resultieren daraus zwei Grundzustands-Niveaus sowie vier Niveaus für den angeregten Zustand. Mit der Auswahlregel $\Delta m_I = \pm 1$ ergeben sich sechs erlaubte Übergänge, die entsprechend zu einem Sextett-Spektrum führen (Abbildung 38).

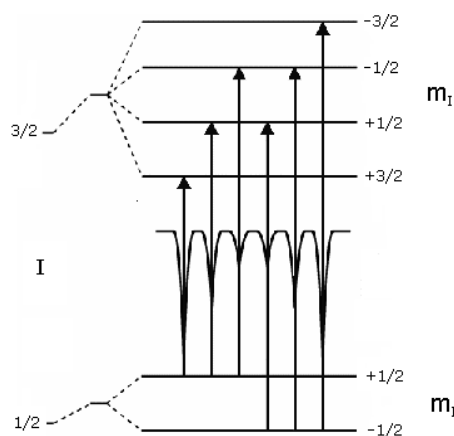


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Aufspaltung der Kernniveaus durch ein Magnetfeld und aus den erlaubten Übergängen resultierendes *Mößbauer-Spektrum*.

Der Abstand der Linien ist direkt proportional zum effektiven Magnetfeld B_{eff} , wobei die genaue Position der Linien von der Aufspaltung der Sublevels bestimmt wird. Die Intensitäten der Linien sind abhängig vom Winkel zwischen der eingestrahlten γ -Strahlung und dem Kernspinmoment.

Dabei variiert die Intensität der mittleren Linien gegenüber den äußeren und inneren, welche zueinander wiederum konstant sind. Das genaue Verhältnis von äußeren : mittleren : inneren Linien ergibt sich zu

$$3 : (4 \sin^2 \tau) / (1 + \cos^2 \tau) : 1$$

mit τ = Winkel zwischen dem eingestrahnten γ -Strahl und dem Kernspinmoment

Für die Intensitäten der mittleren Linien ergeben sich damit relative Werte von 0 bis 4. In polykristallinen Proben ohne externes Magnetfeld erhält man einen gemittelten Wert von 2. Durch Zusammenwirken von Quadrupol- und Zeeman-Aufspaltung erhält man Sextett-Spektren, in denen die Resonanzlinien relativ zueinander verschoben werden (Abbildung 39).

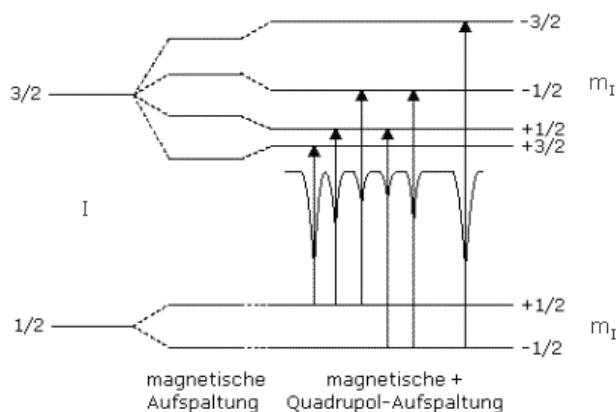


Abbildung 39: Aufspaltung der Kernniveaus bei magnetischer und Quadrupol-Wechselwirkung.

Da die Quadrupol-Wechselwirkung bei angelegtem externen Magnetfeld deutlich kleiner ist als die Zeeman-Aufspaltung, kann erstere für die Berechnung der Energieeigenwerte als Störung der letzteren behandelt werden.

Für die verschiedenen Klassen an Eisenverbindungen, d.h. unterschiedliche Oxidationsstufen und Spinzustände existieren nun typische Kombinationen von Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung, die eine erste Einordnung neuer Verbindungen sehr rasch ermöglichen. Eine eindeutige Aussage über die elektronische Struktur ist jedoch nur in Verbindung mit weiteren magnetischen und spektroskopischen Methoden möglich. Abbildung 40 zeigt eine Übersicht über die Isomerieverschiebungen und Quadrupol-aufspaltungen verschiedener porphyrinoider Systeme sowie deren Einordnung in einzelne Verbindungsklassen.^[65]

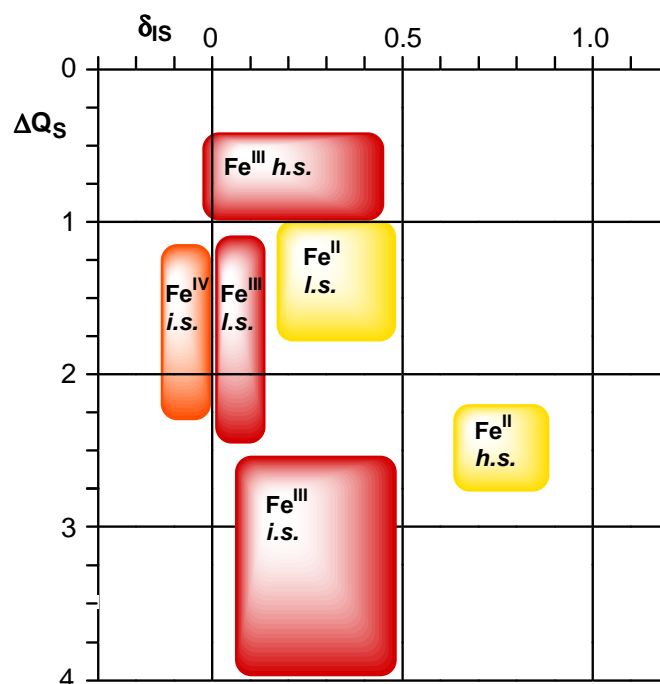
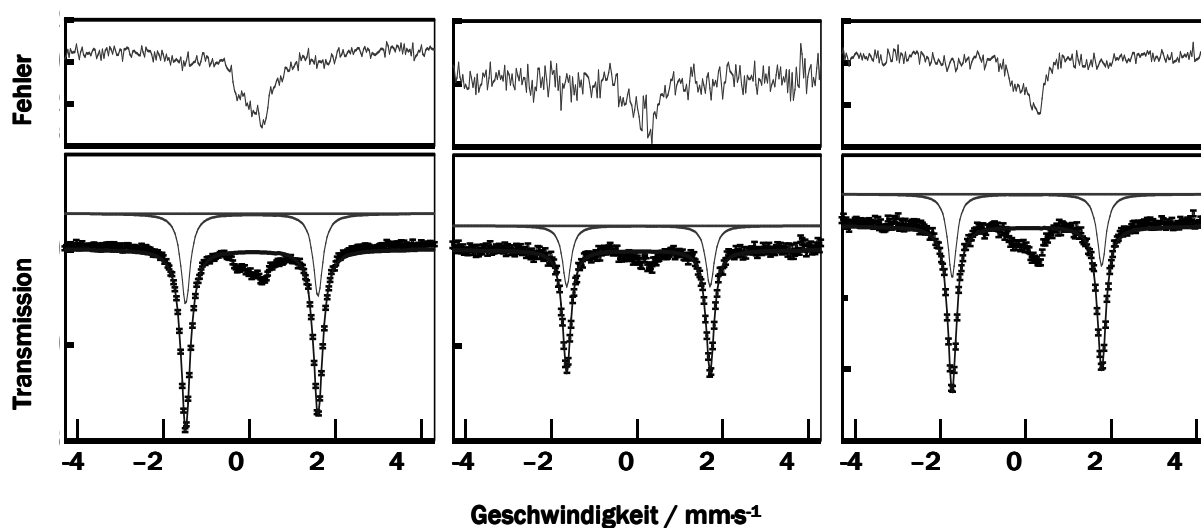


Abbildung 40: Zuordnung verschiedener $\delta_{IS}/\Delta Q_S$ -Bereiche zu den unterschiedlichen Spinsystemen von Fe^{II} , Fe^{III} und Fe^{IV} . Aufgrund der geringen Zahl porphyrinoider Fe^{III} intermediate spin-Verbindungen wurden für die Darstellung dieses Spinzustands auch nicht-porphyrinoide quadratisch-pyramidale Eisen(III)-Komplexe herangezogen. Die einzelnen Oxidationsstufen sind jeweils in einer Farbe dargestellt.

In den hier betrachteten Verbindungen **25**, **31** und **32*** findet man in allen bei Raumtemperatur gemessenen Spektren Signale für zwei verschiedene Verbindungen. Diese weisen sehr unterschiedliche Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen auf. Abbildung 41 zeigt die *Mößbauer*-Spektren bei Raumtemperatur der Verbindungen OEBDPFeCl (**25**), OEBDPFeBr (**31**) und OEBDPFeI (**32**). Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 10 aufgelistet.



* Da zum aktuellen Zeitpunkt die *Mößbauer*-Messungen an dem Difluorido-ferrat-Komplex **33** noch nicht abgeschlossen sind, werden diese bei der Diskussion der Spektren außenvorgelassen.

Abbildung 41: Mößbauer-Spektren polykristalliner Proben von OEBDPFeCl (**25**), OEBDPFeBr (**31**) und OEBDPFeI (**32**) bei Raumtemperatur. x markiert die Messpunkte, die darübergelegten Kurven zeigen die Simulationen. Im oberen Feld ist jeweils die Differenz zwischen Simulation und gemessenem Spektrum dargestellt.

Tabelle 10: Mößbauer-Daten der Halogenido-Bidipyrrinato-Eisen(III)-Verbindungen **25**, **31**, **32** und **33** bei RT, korrigiert gegen α -Eisen. Es sind jeweils nur die Daten der Hauptkomponente angegeben. *Die Werte von **33** sind als vorläufig anzusehen.

	Linienbreite /mms ⁻¹	δ_{iso} /mms ⁻¹	ΔE_Q /mms ⁻¹
Cs[OEBDPFeF ₂] (33)*	0.64	0.44	0.54
OEBDPFeCl (25)	0.24	0.16	3.08
OEBDPFeBr (31)	0.24	0.15	3.35
OEBDPFeI (32)	0.24	0.14	3.50

Gemäß der obigen Abbildung lassen sich die beiden Signale jedes Spektrums mit der Überlagerung einer intermediate spin-Spezies (Hauptkomponente) mit einer high spin-Verbindung (untergeordnete Komponente) erklären. Die bereits diskutierten magnetischen Messungen legen nahe, dass es sich bei den untersuchten Verbindungen im Festkörper um intermediate spin-Spezies handelt, die thermisch einen angeregten high spin-Zustand populieren. Diese Theorie lässt sich mit den Ergebnissen der Mößbauer-Spektroskopie in Einklang bringen, wenn man davon ausgeht, dass das kleinere Signale dem populierten angeregten Zustand entspricht. Um diese Vermutung zu verifizieren, wurden Mößbauer-Messungen bei tieferen Temperaturen durchgeführt.

Abbildung 42 zeigt die resultierenden Spektren der Chlorido-Verbindung **25** für zwei Temperaturen und ein Vergleichsspektrum aus der Literatur^[55] von der Verbindung OETAPFeCl (**40**).

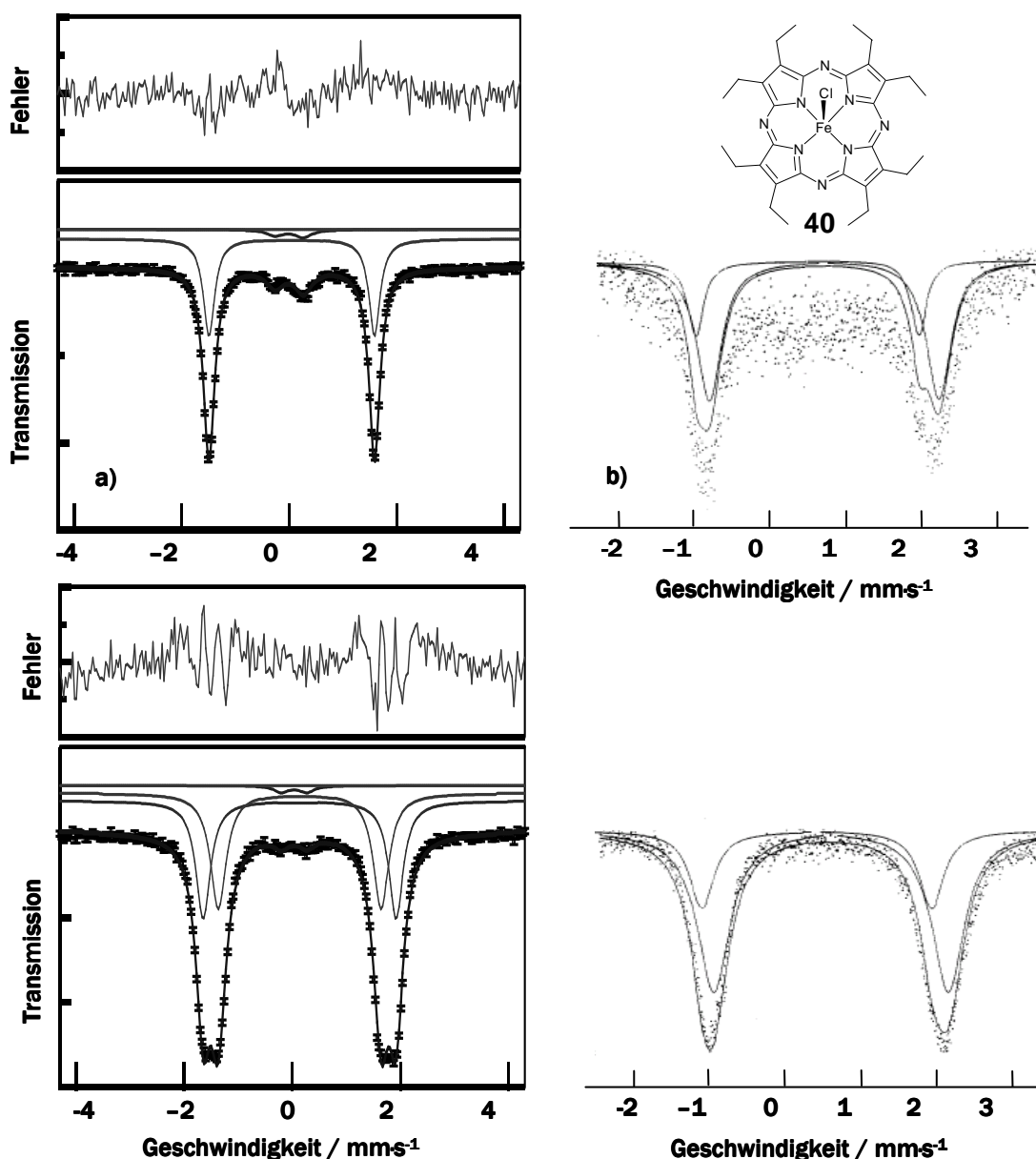


Abbildung 42: Mößbauer-Messungen an den Verbindungen OEBDPFeCl (**25**) und OETAPFeCl (**40**) bei 298 K (oben) und 70 K (a, unten) bzw. 80 K (b, unten). Die Literaturspektren^[55] (b) sind gegen α -Eisen korrigiert, die gemessenen Spektren (a) um -0.110 mms^{-1} gegenüber α -Eisen verschoben. x markiert die Messpunkte, die darübergelegten Kurven zeigen die Simulationen. Im oberen Feld ist jeweils die Differenz zwischen Simulation und gemessenem Spektrum dargestellt.

An diesem Beispiel erkennt man eine deutliche Veränderung der Spektren im Vergleich zu den Raumtemperaturaufnahmen. Für die Literaturspektren erkennt man bei den Raumtemperaturmessungen ein undeutliches high spin-Signal, welches von den Autoren jedoch nicht diskutiert wird. Dieses verschwindet bei tiefen Temperaturen, was auch bei der hier untersuchten Spezies **25** beobachtet werden kann. Dies steht in Einklang mit der Annahme, dass der Grundzustand eine Spin-Multiplizität von vier, der angeregte Zustand eine Spin-Multiplizität von sechs aufweist. Zudem zeigen die SQUID-Daten, dass das System bei niedriger Temperatur zufriedenstellend mit einem reinen intermediate spin-Zustand beschrieben werden

kann. Neben dem Verschwinden des einen Signals beobachtet man zudem eine Aufspaltung der Hauptkomponente in zwei Signale nahezu identischer Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung. Eine mögliche Erklärung dafür wäre das Vorliegen zweier geringfügig unterschiedlicher Konformere im Kristall, die bei höheren Temperaturen durch einen Phasenwechsel ununterscheidbar werden. Bei den durchgeführten Kristallstrukturanalysen von **25** und **31** wurden tatsächlich zwei verschiedene Kristallformen gefunden, die sich darin unterscheiden, dass in der monoklinen Form lediglich ein Molekül in der asymmetrischen Einheit zu finden ist, in der triklinen Form hingegen zwei. Letztere unterscheiden sich untereinander durch leicht veränderte Bindungslängen und -winkel, nicht aber in der Konnektivität. Die Ergebnisse der *Mößbauer*-Messungen könnten somit durch eine Mischung aus Kristallen der triklinen und monoklinen Form hervorgerufen werden, vorausgesetzt diese werden bei höherer Temperatur aufgrund von Molekülschwingungen ununterscheidbar. Eine weitere Möglichkeit wäre das Vorliegen der triklinen Form bei tiefer Temperatur, welche sich thermisch in die monokline Form umwandelt. Um diese möglichen Erklärungen zu überprüfen, wurden temperaturabhängige Röntgenstrukturanalysen am Einkristall und an Pulverproben der Chlorido- **25** und Bromido-Verbindung **31** durchgeführt. Die Messungen können jedoch keine der beiden Erklärungen bestätigen. Zudem ergibt sich aus den kristallographischen Untersuchungen kein konsistentes Bild für die homologe Reihe, die eine solche Interpretation stützen könnten. Aus diesen Gründen scheint folgende alternative Interpretation der Ergebnisse wahrscheinlicher. In der Kristallpackung sind die Moleküle jeweils paarweise antiparallel zueinander angeordnet, wobei die Eisenzentren in diesen Einheiten einen Abstand von nur 7.09 Å aufweisen. Diese benachbarten Moleküle besitzen ein eigenes magnetisches Moment, welches auf die Umgebung als Magnetfeld wirkt. Für einen in diesem (sehr schwachen) Feld befindlichen Eisen-Komplex würde man, wie bereits erläutert, ein sechs-Linien-Spektrum erwarten. Da der Abstand der Linien direkt proportional zum effektiven Magnetfeld ist, sollte die *Zeeman*-Aufspaltung in diesem Fall nur sehr klein und damit schwer aufzulösen sein. Bei sehr tiefen Temperaturen, in denen Molekülschwingungen weitestgehend eingefroren sind und die Relaxation verlangsamt ist, erwartet man schärfere Signale. Eine Auflösung der Aufspaltung sollte demnach bei tiefen Temperaturen möglich sein. Im Spektrum von **25** ist die Aufspaltung offensichtlich so gering, dass nur zwei Dubletts aufgelöst werden. Um diese zweite Interpretation zu bestätigen, müssten zusätzlich Messungen in variablem externen Magnetfeld oder aber an Einkristallen durchgeführt werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

Für das Spektrum der Bromido-Verbindung **31** verhält es sich ähnlich (Tabelle 11). Aufgrund der tieferen Messtemperatur von 40 K ist das Signal der high spin-Spezies jedoch vollständig verschwunden. Zudem ist die Aufspaltung des Hauptsignals in zwei Komponenten noch geringer. Dieser Unterschied zu dem Spektrum der Chlorido-Verbindung **25** ist jedoch zu groß, um ausschließlich auf veränderte Linienbreiten bei den unterschiedlichen Temperaturen zurückgeführt zu werden. Da die einzelnen Verbindungen im Kristall jedoch unterschiedliche

Molekülabstände aufweisen und die Substitution des Axialliganden zudem eine Veränderung des internen Magnetfeldes verursacht, ist dieser Befund nicht weiter überraschend. Für eine genauere Interpretation ist der zur Verfügung stehende Datensatz jedoch zu gering.

Tabelle 11: Korrigierte *Mößbauer*-Daten der Hoch- (RT) und Tieftemperaturmessungen (TT) von OEBDPFeCl (**25**, RT und ca. 70 K) und OEBDPFeBr (**31**, RT und ca. 30 K). H1 und H2 bezeichnen die beiden dominanten Signale der Hauptkomponente, N das schwache Signal. Mit $\Delta E_{\text{ang.Z-GZ}}$ ist die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand ausgedrückt (aufgrund der nur ungenauen Temperaturangabe der Tieftemperaturmessung und der geringen Größe des Signals der Nebenverbindung wurde die Energiedifferenz nur für die RT-Messungen abgeschätzt)

		rel. Intensität	Linienbreite /mm·s ⁻¹	δ_{iso} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	$\Delta E_{\text{ang.Z-GZ}}$ /cm ⁻¹
OEBDPFeCl - H	RT (25)	1	0.25	0.16	3.08	349
OEBDPFeCl - N		0.18	0.38	0.12	0.52	
OEBDPFeCl - H1	TT (25)	1	0.35	0.25	3.01	-
OEBDPFeCl - H2		0.86	0.32	0.24	3.57	
OEBDPFeCl - N		0.05	0.31	0.14	0.47	
OEBDPFeBr - H	RT (31)	1	0.24	0.15	3.35	386
OEBDPFeBr - N		0.15	0.29	0.15	0.54	
OEBDPFeBr - H	TT (31)	1	0.42	0.13	3.44	-

Geht man davon aus, dass die beiden Dubletts der Messungen bei Raumtemperatur auf eine einheitliche Komponente zurückzuführen sind, so kann man den Energieunterschied zwischen intermediate spin-Grund- und angeregtem high spin-Zustand abschätzen. Ein Vergleich der Flächenverhältnisse von Haupt- zu Nebenkomponekte kann als Populations-verhältnis in die *Boltzmann*-Verteilung eingesetzt werden. Dies ist prinzipiell auch für die Tieftemperaturmessung möglich, jedoch aufgrund der verschwindenden Intensität des high spin-Signals und der ungenauen Temperaturangaben sehr unzuverlässig. Tabelle 11 zeigt die gemessenen Parameter sowie die abgeschätzten Energiedifferenzen zwischen Grund- und angeregten Zuständen für **25** und **31**. Die ermittelten Werte stehen in Einklang mit den Daten der SQUID-Messungen, die für Verbindung **25** eine ähnliche Energiedifferenz zwischen i.s. und h.s.-Zustand liefern und zudem zeigen, dass der angeregte Zustand im Falle des Bromido-Komplexes **31** bei Raumtemperatur weniger stark populierte wird, d.h. energetisch weiter vom Grundzustand entfernt ist.

UV-Vis

Analog zu den Mangankomplexen ist es auch für die Eisenverbindungen möglich, das 4-Orbital-Modell von *Gouterman* auf die untersuchten Systeme zu übertragen. Für die verschiedenen Eisenkomplexe wurden deshalb ebenfalls DFT-Rechnungen durchgeführt. Die Grenzorbitale des OEBDPFeCl-Komplexes (**25**) sind in Abbildung 43 dargestellt.

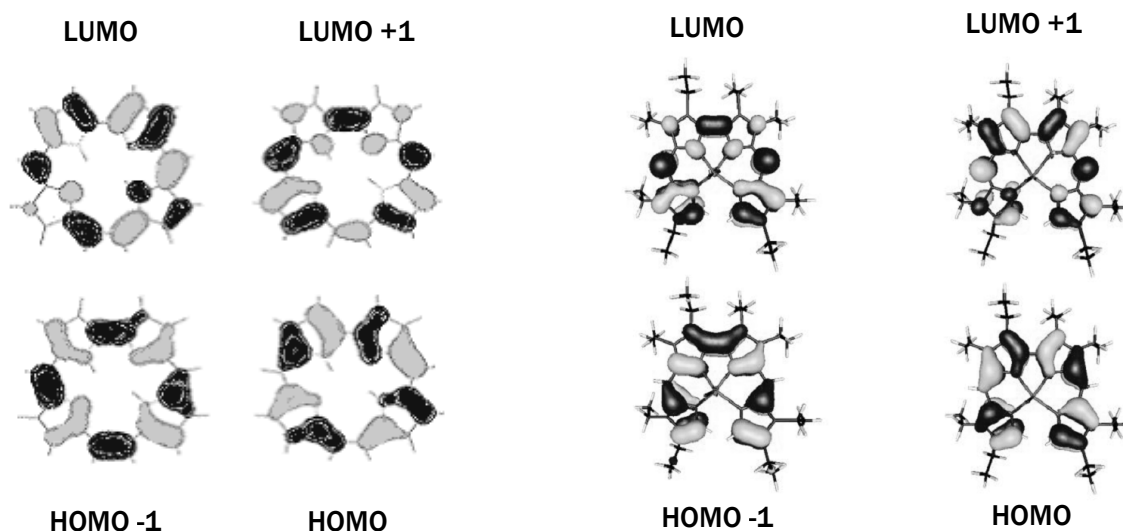


Abbildung 43: Grenzorbitale des freien Corrphycens (**23**)^[45] im Vergleich zu denen des OEBDPFeCl-Komplexes (**25**) (B3LYP/SV(P)).

Diese stimmen, wie bereits bei den Manganverbindungen beschrieben, ebenfalls nach Symmetrie und energetischer Abfolge mit den Grenzorbitalen des Corrphycens (**23**) überein. In diesem Fall sind die Orbitale des Komplexes und die des freien Bidipyrin-Liganden nahezu identisch. Die Reihenfolge der beiden LUMOs ist im Vergleich zu denen des freien Corrphycen-Liganden wiederum vertauscht.

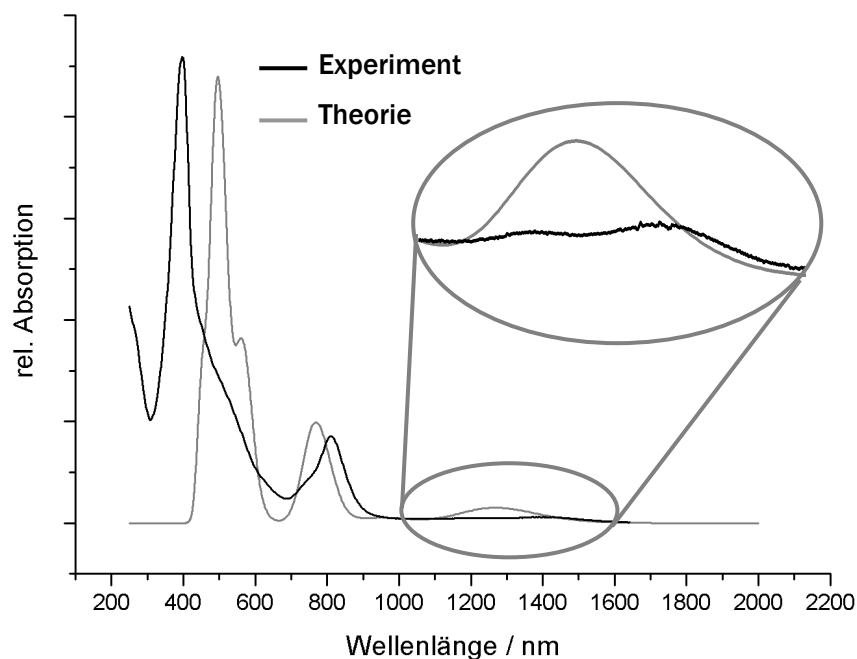


Abbildung 44: Experimentelles und berechnetes elektronisches Spektrum von OEBDPFeCl (**25**, CH₂Cl₂, RT bzw. B3LYP/SV(P), berechnet für das high spin-System).

Berechnungen* des UV-Vis-Spektrums des Chlorido-Komplexes **25** in der Gasphase und experimentelle Daten zeigen eine ähnliche Phänomenologie. Die schwache Bande bei ca. 1280 nm findet sich auch im gemessenen Spektrum, allerdings mit deutlich geringerer Intensität. In Übereinstimmung mit der Literatur^[44] wird die Bandenlage umso besser beschrieben, je energieärmer die Übergänge sind. Die Hauptbanden sind den Rechnungen zufolge auf HOMO-LUMO-Übergänge wie auch auf charge transfer-Übergänge vom tetrapyrrolischen Liganden auf das Metall zurückzuführen. Sie stehen demnach im Einklang mit der Literatur der Corrphycene.^[44] Eine genauere Analyse ist jedoch in Anbetracht des niedrigen Niveaus der Rechnungen nicht möglich. Speziell Lösungsmittelleffekte, die einen großen Einfluss auf die elektronischen Spektren haben können, finden hier keinerlei Beachtung.

Da für die Chlorido- **25** und Iodido-Spezies **32** auch die verschieden substituierten Derivate synthetisiert wurden, ist sowohl eine Gegenüberstellung der Spektren innerhalb der Chlorido- bzw. Iodido-Serie als auch innerhalb der homologen Reihe möglich. Vergleicht man die verschiedenen Chlorido-Komplexe miteinander, so stellt man fest, dass diese anhand ihres elektronischen Spektrums praktisch nicht zu unterscheiden sind. Leichte Abweichungen erkennt man bei der 3,3',4,4'-tetramethylsubstituierten Spezies **36**, deren längerwellige Bande im Vergleich zu den anderen Derivaten bathochrom verschoben ist. Analog gilt dies für die

* Die Berechnungen auf dem Niveau (B3LYP/SV(P)) liefern für den high spin-Fall die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum und werden dementsprechend als Referenz herangezogen

Spektren der unterschiedlichen Iodido-Verbindungen (Abbildung 45). Dieser Befund kann dadurch erklärt werden, dass aufgrund der verminderten sterischen Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen eine planarere Anordnung des Bidipyrin-Liganden möglich bzw. ein Durchschwingen der beiden Dipyrin-Einheiten erleichtert ist. Diese Veränderung der Geometrie bewirkt eine leichte Änderung der Orbitalaufspaltung und damit eine geringfügige Verschiebung der Banden.

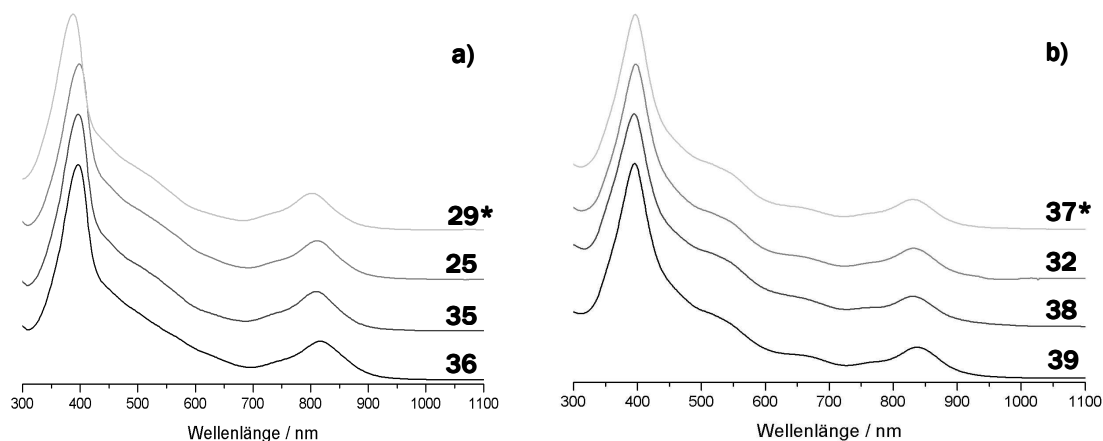


Abbildung 45: UV-Vis-Spektren der unterschiedlich substituierten a) BDPFeCl- und b) BDPFeI-Komplexe in CH_2Cl_2 bei RT in der Reihenfolge DMHEBDPFeX (29/37), OEBDPFeX (25/32), HEDMBDPFeX (35/37) und TETMBDPFeX (36/39). Die mit * gekennzeichneten Verbindungen sind Mischungen aus symmetrischem und unsymmetrischem Komplex.

Innerhalb der homologen Reihe erkennt man mit zunehmender Größe des Axialliganden eine minimale Rotverschiebung. Dieser geringe Einfluss des Axialliganden auf das UV-Vis-Spektrum bestätigt auch in diesem Fall die untergeordnete Rolle des Metalls in Bezug auf die elektronischen Übergänge.

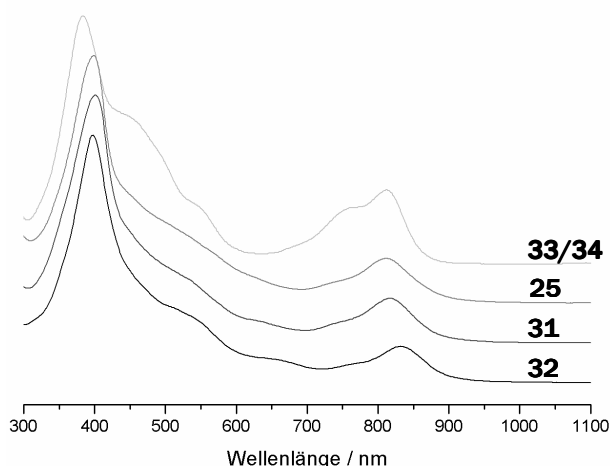


Abbildung 46: UV-Vis-Spektren der Halogen-Komplexe OEBDPFe^{III}X (CH_2Cl_2 , RT).

Die relativen Intensitäten der Banden bleiben weitestgehend erhalten, lediglich im Spektrum der Fluorido-Verbindung ist die Soret-Bande geschwächt. Dies ist jedoch aller Wahrscheinlichkeit

nach darauf zurückzuführen, dass der Monofluorido-Komplex **34** nicht sauber erhalten werden kann. In Lösung liegt vermutlich eine Mischung aus Difluorido- **33**, Monofluorido- **34** sowie μ -Oxido-Derivat **26** vor, weshalb der Abweichung des Spektrums von der Phänomenologie der höheren Homologen keine weitere Bedeutung zugemessen wird.

Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindungen kristallisieren ausnahmslos in der Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei von den Octaethyl-Derivaten mit Chlorid und Bromid als Axialliganden zusätzlich Kristallstrukturen in der Raumgruppe $C2/c$ erhalten werden konnten. Die Verbindungen weisen in festem Zustand abhängig von der Raumgruppe leicht veränderte Bindungslängen und -winkel auf, deren Abweichung jedoch häufig innerhalb der Messungenauigkeit liegt. Der $\text{Cs}[\text{OEBDPFeF}_2]$ -Komplex (**33**) wird vorab diskutiert, da er aufgrund des zusätzlichen sechsten Liganden eine andere Struktur besitzt als die fünffach koordinierten Spezies.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine $[\text{OEBDPFeF}_2]$ -Einheit, ein Cäsium-gegenion, sowie vier Dichlormethanmoleküle, von denen zwei positionsfehlgeordnet sind und eines gegen Isopropanol fehlgeordnet verfeinert wurde. Die Elementarzelle besteht aus zwei asymmetrischen Einheiten, die über ein Inversionszentrum ineinander überführt werden können. Die Koordinationssphäre des Difluorido-Komplexes **33** ist verzerrt oktaedrisch, wobei die Stickstoffatome die äquatoriale, die Fluoratome die axiale Position einnehmen (Abbildung 47).

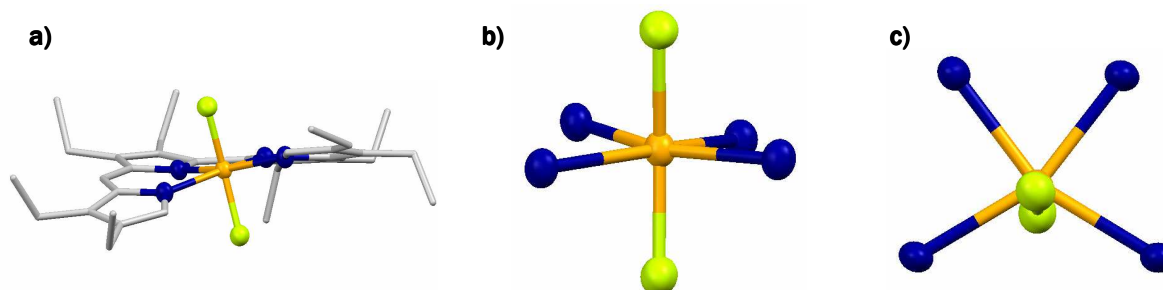
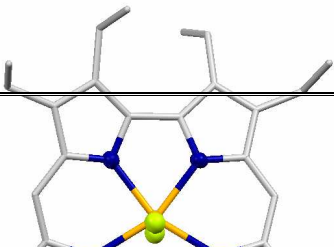
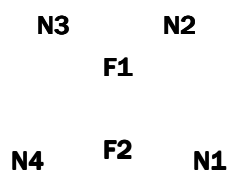


Abbildung 47: a) Molekülstruktur von $\text{Cs}[\text{OEBDPFeF}_2]$ (**33**), b) und c) Koordinationssphäre des Zentralatoms. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Wie Abbildung 47 sowie die Daten in Tabelle 12 zeigen, liegt zum einen eine Stauchung in axialer Richtung vor, zum anderen beobachtet man aufgrund der Asymmetrie des Liganden sowohl in den Winkeln als auch den Bindungslängen erhebliche Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Cs}[\text{OEBDPFeF}_2]$ (**33**).

	Bindungslängen / Å und -winkel / °	
		



Fe-N1	2.106	\angle F1-Fe-F2	164.13
Fe-N2	2.081	\angle N1-Fe-N2	84.43
Fe-N3	2.080	\angle N2-Fe-N3	74.45
Fe-N4	2.109	\angle N3-Fe-N4	84.05
Fe-F1	1.912	Fe-F2	1.926

So sind die inneren Eisen-Stickstoff-Bindungen (Fe-N2, Fe-N3) kürzer als die äußeren (Fe-N1, Fe-N4), was offensichtlich durch direkte Bindung der inneren Pyrrolringe bedingt ist. Dementsprechend ist auch der Winkel N2-Fe-N3 mit 74.45° der kleinste, der gegenüberliegende Winkel N4-Fe-N1 der größte in der Tetrapyrrol-Ebene. Die beiden Fluoratome sind in Richtung der Ringöffnung verkippt, was zu einem F1-Fe-F2-Winkel von 164.13° führt. In der Packung bildet das System polymere Ketten aus, in denen die OEBDPFeF₂-Einheiten parallel angeordnet und über jeweils ein Cäsiumion mit den Nachbarn verknüpft sind. Das Cäsiumion wird dabei von zwei Pyrrolringen verschiedener Einheiten in einem η^3 -Modus gebunden. Die verbleibenden Koordinationsstellen werden von zwei Fluoratomen derselben Einheiten sowie eingelagertem Dichlormethan besetzt. In den Lücken finden sich weiteres Dichlormethan sowie Isopropanol, welches über Wasserstoff-Brücken-Bindung an eines der Fluoratome bindet. Die Einzelstränge lagern sich parallel zusammen, wobei die Richtung der Ringöffnung alterniert (Abbildung 48).

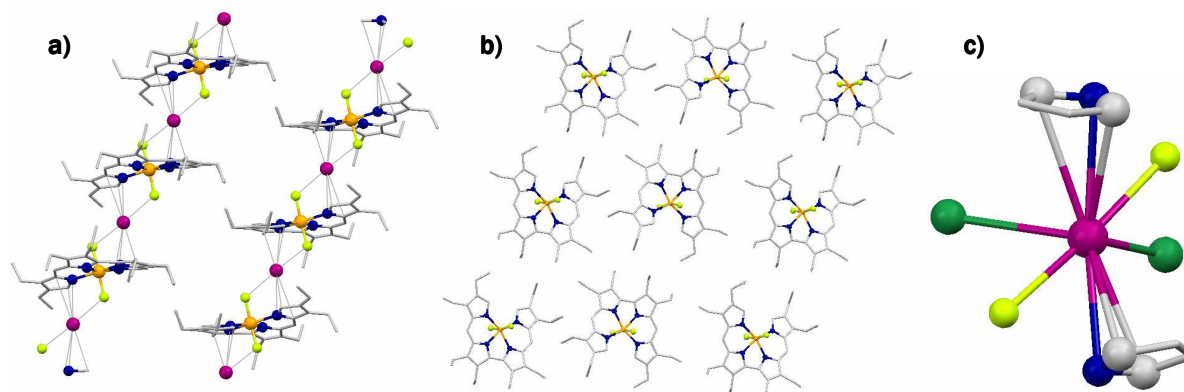


Abbildung 48: Anordnung der [OEBDPFeF₂]-Einheiten im Kristall a) Seitenansicht der Ketten, b) Blick entlang der Ketten. c) Koordinationssphäre des Cäsiumions [die Chloratome (grün) gehören zu eingelagertem Dichlormethan]. In der mittleren Darstellung sind die Cäsiumionen aus Gründen der Übersicht weggelassen. Eingelagerte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind ebenfalls nicht dargestellt.

Bei den höheren Halogenido-Verbindungen findet man eine Fünfachkoordination des Eisenatoms und eine andere Packung im Kristall. Da diese Verbindungen praktisch die gleiche

Symmetrie aufweisen, sollen sie an dieser Stelle gemeinsam besprochen werden. In Abbildung 49 sind die drei Komplexe im Vergleich zu sehen.

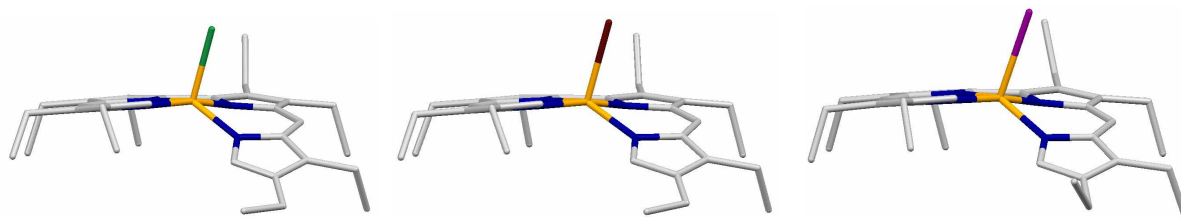


Abbildung 49: Seitenansicht der Molekülstrukturen von OEBDPFeCl (**25**), -Br (**31**), -I (**32**) in der angegebenen Reihenfolge (jeweils in der Raumgruppe $P\bar{1}$). Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Außer der Verlängerung der Eisen-Halogen-Bindung ist strukturell praktisch kein Unterschied zwischen den Homologen erkennbar. Wie bereits bei den Manganverbindungen diskutiert, findet man auch hier eine verzerrt trigonal bipyramidale Umgebung des Eisenatoms.

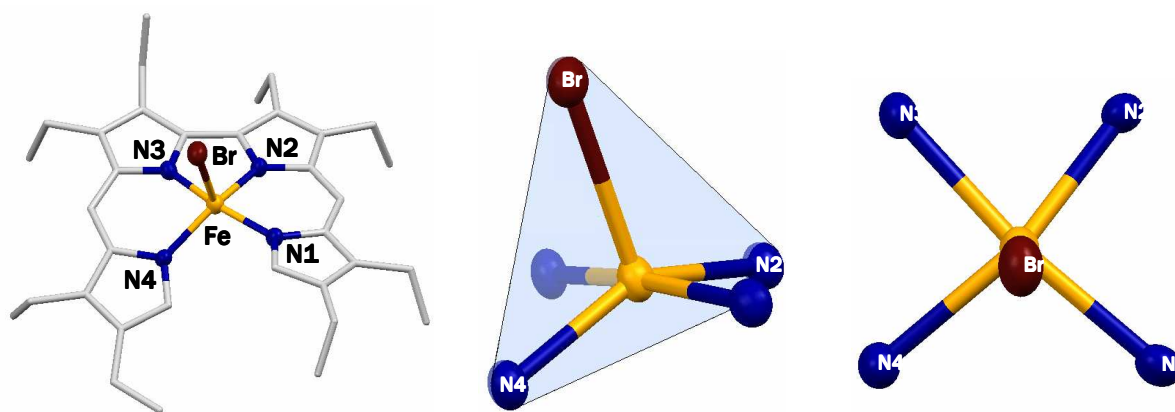


Abbildung 50: Molekülstruktur und Koordinationssphäre des Zentralmetalls von OEBDPFeBr (**31**) in $P\bar{1}$. Aus Gründen der Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Abbildung 50 zeigt exemplarisch die Koordinationsverhältnisse anhand von OEBDPFeBr (**31**). Im Gegensatz zu der oben diskutierten Struktur von $\text{Cs}[\text{OEBDPFeF}_2]$ (**33**) sind die Bindungswinkel zwischen Eisen und den Stickstoffatomen relativ ähnlich. So findet man zwar ebenfalls eine Verkleinerung des Winkels N2-Fe-N3 und eine Aufweitung des gegenüberliegenden Winkels N4-Fe-N1, jedoch ist der Unterschied für alle fünffach koordinierten Derivate deutlich geringer als bei der verzerrt oktaedrischen Spezies. Demgegenüber steht eine größere Abweichung von der Planarität in der verzerrt trigonal bipyramidalen Umgebung. Ursache für diese Unterschiede in der Liganden-Konformation sind vermutlich sterische Wechselwirkungen zwischen den beiden α -Protonen. Das System weicht diesen im ersten Fall aus, indem die beiden Dipyrin-Einheiten sich innerhalb der Ebene voneinander wegbewegen. Das führt zu einer verhältnismäßig geringen Helizität und zugleich einer größeren Ungleichheit der N-Fe-N-Winkel im Difluorido-Komplex (**33**). In den fünffach koordinierten Verbindungen kann das System dem sterischen Druck durch stärkeres Abwinkeln eines äußeren Pyrrolrings ausweichen. Der Diederwinkel wird dadurch größer, die N-Fe-N-Winkel

ähnlicher. Tabelle 13 zeigt eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln der drei Komplexe im Vergleich.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen von OEBDPFeCl (**25**), -Br (**31**), -I (**32**). Für die trikline OEBDPFeCl-Struktur (**25**) sind die Werte beider Moleküle der asymmetrischen Einheit angegeben.

	OEBDPFeCl monoklin	OEBDPFeCl triklin	OEBDPFeBr monoklin	OEBDPFeBr triklin	OEBDPFeI triklin
Fe-N1	1.947	1.947 (1.948)	1.974	1.940	1.942
Fe-N2	1.897	1.901 (1.897)	1.944	1.893	1.894
Fe-N3	1.896	1.898 (1.895)	1.927	1.885	1.884
Fe-N4	1.978	1.988 (1.982)	2.015	1.981	1.967
Fe-Hal	2.309	2.309 (2.309)	2.512	2.462	2.669

Anhand der Packung der Moleküle im Kristall erkennt man deutlich den Unterschied zwischen den beiden Raumgruppen, in denen die Halogenide kristallisieren. Die Komplexmoleküle bilden jeweils Schichten, in denen die Dipyrin-Einheiten parallel zueinander ausgerichtet sind. Im Kristall des Chlorido-Komplexes **25** sind diese Schichten jeweils im Winkel von ca. 100° zueinander angeordnet (Abbildung 51).

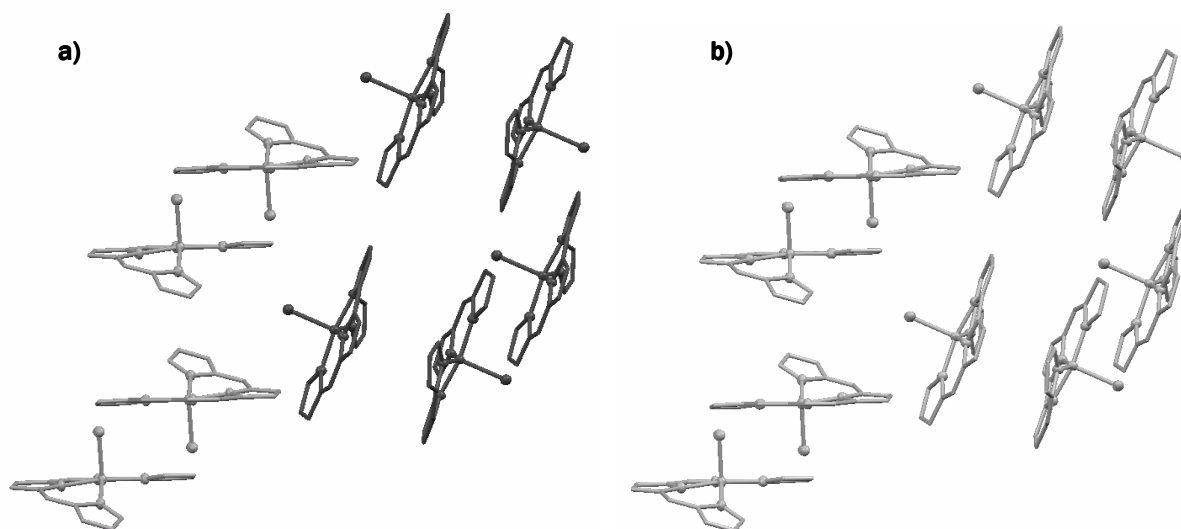


Abbildung 51: Packungen von OEBDPFeCl (**25**) im Kristall a) triklin b) monoklin. Moleküle gleicher Symmetrie sind in einer Farbe dargestellt. Ethylgruppen und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Trikline und monokline Struktur unterscheiden sich durch die Anzahl der Moleküle in der asymmetrischen Einheit. In der triklinen Raumgruppe findet man zwei voneinander unabhängige Moleküle, die jeweils einer anderen Schicht angehören. Aufgrund von geringfügigen Änderungen der Bindungslängen und -winkeln von einer Schicht zur nächsten sind

die beiden Moleküle nicht mehr durch Drehung ineinander überführbar. In der monoklinen Raumgruppe befindet sich nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit, d.h. die Schichten sind untereinander identisch. Tabelle 13 zeigt die wichtigsten Bindungslängen im Vergleich.

Die beiden Kristallstrukturen des OEBDPFeBr-Komplexes (**31**) unterschieden sich im Gegensatz zur der Chlorido-Verbindung (**25**) durch die Anordnung der Schichten zueinander. In der triklinen Struktur sind alle Schichten parallel zueinander angeordnet, die monokline Struktur zeigt das gleiche Packungsbild wie der entsprechende OEBDPFeCl-Komplex (**25**) (Abbildung 52). In beiden Fällen findet man lediglich ein Molekül in der asymmetrischen Einheit, d.h. die Schichten sind untereinander identisch.

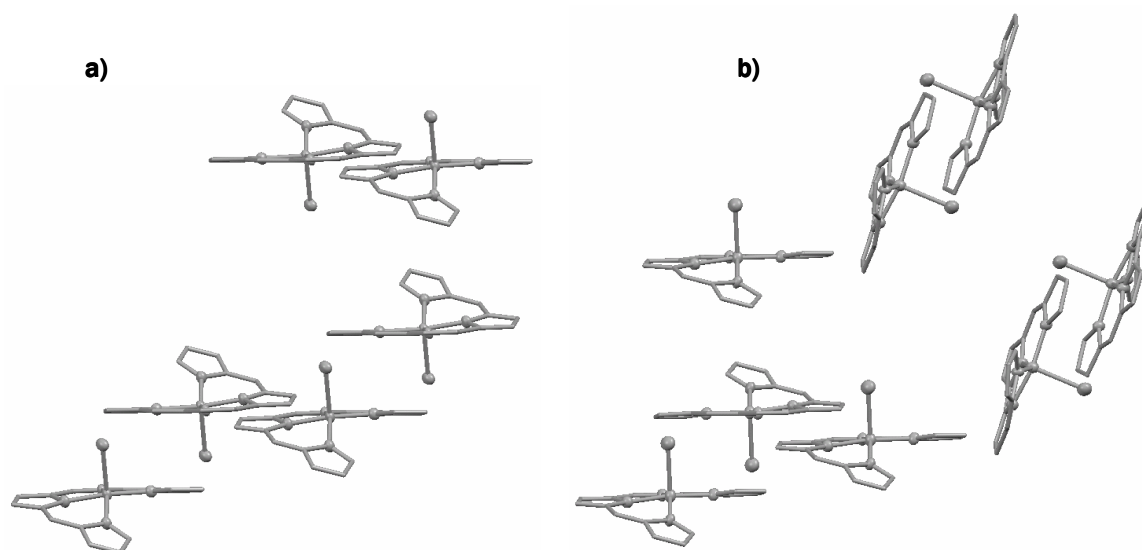


Abbildung 52: Packung von OEBDPFeBr (**31**) im Kristall a) triklin b) monoklin. Moleküle gleicher Symmetrie tragen eine Farbe. Ethylgruppen und Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Von dem Iodido-Komplex (**32**) wurden ausschließlich Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ erhalten. Die Schichten sind wie in der analogen Bromido-Verbindung (**31**) parallel zueinander angeordnet. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül.

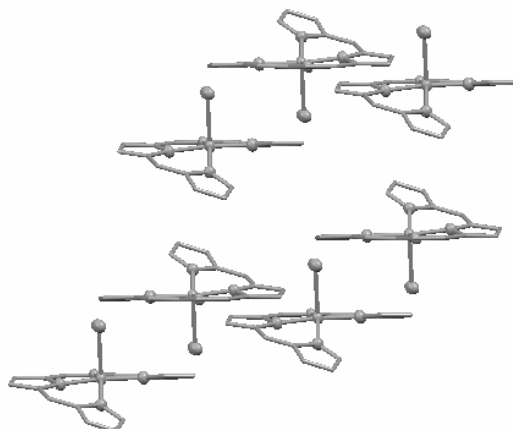


Abbildung 53: Darstellung der Packung von OEBDPFeI (**32**) im Kristall. Moleküle gleicher Symmetrie sind in einer Farbe gezeigt. Ethylgruppen und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Gegenüberstellung der verschiedenen Kristallstrukturen zeigt deutlich den Einfluss des Axialliganden auf die Packung der Moleküle im Kristall. So steigt mit zunehmender Größe des Halogenids die Tendenz zur parallelen Ausrichtung aller Moleküle. Interessant in diesem Zusammenhang ist zudem die Beobachtung, dass der OEBDPFeBr-Komplex (**31**), der beide Struktur motive ausbilden kann, eine deutlich geringere Neigung zur Kristallisation besitzt als die analogen Chlorido- **25** und Iodido-Komplexe **31**.

Von den verschiedenen methylosubstituierten Derivaten des OEBDPFeCl-Komplexes (**25**) konnten ebenfalls röntgenfähige Einkristalle erhalten werden. Die Verbindungen kristallisieren ausnahmslos in der Raumgruppe $P\bar{1}$ wobei aufgrund der unterschiedlichen Größe und Konformationen der Moleküle verschiedene Packungsmuster ausgebildet werden. Wie bereits im Abschnitt zur Darstellung der Verbindungen erwähnt, konnte der Komplex **29** nicht vollständig von dem unsymmetrischen Isomer **30** getrennt werden, da die Substanzen cokrystallisieren. In Abbildung 54a ist lediglich die Molekülstruktur der Hauptkomponente DMHEBDPFeCl (**29**) gezeigt, welche 80% der Plätze im Kristall besetzt. Der Rest wird von der fehlgeordneten unsymmetrischen Dimethylhexaethyl-Verbindung **30** eingenommen. Aus diesem Grund sind die für **29** erhaltenen Daten als weniger zuverlässig einzuordnen als die der beiden anderen methylosubstituierten Verbindungen **35** und **36**.

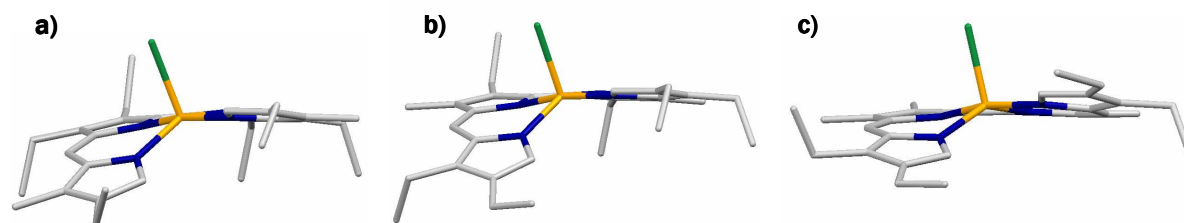
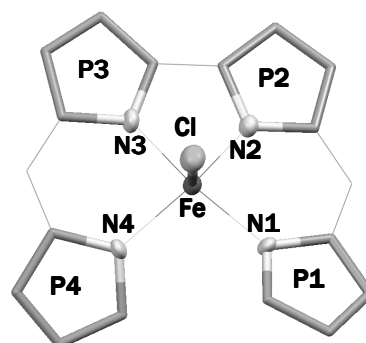


Abbildung 54: Molekülstrukturen der Verbindungen a) DMHEBDPFeCl (**29**), b) HEDMBDPFeCl (**35**) und c) TETMBDPFeCl (**36**). Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

Vergleicht man die in gezeigten Molekülstrukturen der drei BDPFeCl-Derivate **29**, **35** und **36** mit der Struktur von OEBDPFeCl (**25**), so zeigen sich für die beiden dimethylsubstituierten Verbindungen **29** und **35** nur geringfügige Veränderungen in Bezug auf die Konformation. Die Bindungslängen sind in allen vier Verbindungen sehr ähnlich (Tabelle 14), wohingegen sich große Unterschiede in den Bindungswinkeln finden (Tabelle 15).

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen /Å der vier unterschiedlich substituierten BDPFeCl-Komplexe. *Die angegebenen Werte beziehen sich lediglich auf die zu 80% kristallisierte symmetrische Verbindung **29**. †Die angegebenen Werte sind über die beiden unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit in der triklinen Struktur gemittelt.

	Fe-N1	Fe-N2	Fe-N3	Fe-N4
DMHEBDPFeCl*	1.961	1.893	1.903	1.948
OEBDPFeCl†	1.985	1.897	1.899	1.948
HEDMBDPFeCl	1.984	1.891	1.902	1.948
TETMBDPFeCl†	1.981	1.894	1.901	1.942



Besonders auffällig sind die Veränderungen gegenüber dem TETMBDPFeCl-Komplex (**36**). Durch Substitution der Ethylgruppen in der 3,3'-Position gegen Methylgruppen wird die sterische Wechselwirkung zwischen diesen Substituenten stark reduziert. Dadurch kommen die inneren Pyrrolringe P2 und P3 in einer Ebene zu liegen, wobei gleichzeitig der sterische Druck zwischen den α -Protonen erhöht wird. Das System weicht diesem aus, indem beide endständigen Pyrrolringe nach oben und unten abwinkeln. Das Bidipyrroin-Gerüst wird dadurch C_s -symmetrisch was eine deutliche Veränderung der Bindungs- und Diederwinkel mit sich bringt (Tabelle 15).

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel /° der Verbindungen DMHEBDPFeCl (**29**), OEBDPFeCl (**25**), HEDMBDPFeCl (**35**) und TETMBDPFeCl (**36**). *Für die Komplexe sind gemittelte Werte über die beiden unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit in der triklinen Struktur angegeben. Für die Bezeichnung der einzelnen Atome und Pyrrolringe siehe Tabelle 14.

	N1-Fe-N2	N2-Fe-N3	N3-Fe-N4	P1-P2	P2-P3	P3-P4	N1-N2-N3-N4
DMHEBDPFeCl	89.81	79.48	87.60	20.35	15.24	2.60	15.49
OEBDPFeCl*	89.84	79.22	87.12	24.64	8.69	4.01	17.31
HEDMBDPFeCl	89.43	79.44	86.60	23.25	14.53	2.24	17.83
TETMBDPFeCl*	89.02	79.22	86.99	17.95	7.22	12.11	16.37

Die beiden dimethylsubstituierten Komplexe **29** und **35** packen in der gleichen Anordnung wie OEBDPFeCl (**25**) in antiparallel ausgerichteten Schichten. Die tetramethylsubstituierte

Verbindung **36** besitzt in der asymmetrischen Einheit zwei voneinander unabhängige Moleküle. Diese ordnen sich zu zwei symmetrieunabhängigen dreidimensionalen Netzwerken an, welche sich gegenseitig durchdringen. Vergleichbar ist diese Packung mit der Cäsiumchlorid-Struktur, wenn man die Cs- und Cl-Plätze jeweils mit einem der beiden Moleküle aus der asymmetrischen Einheit besetzt (Abbildung 55).

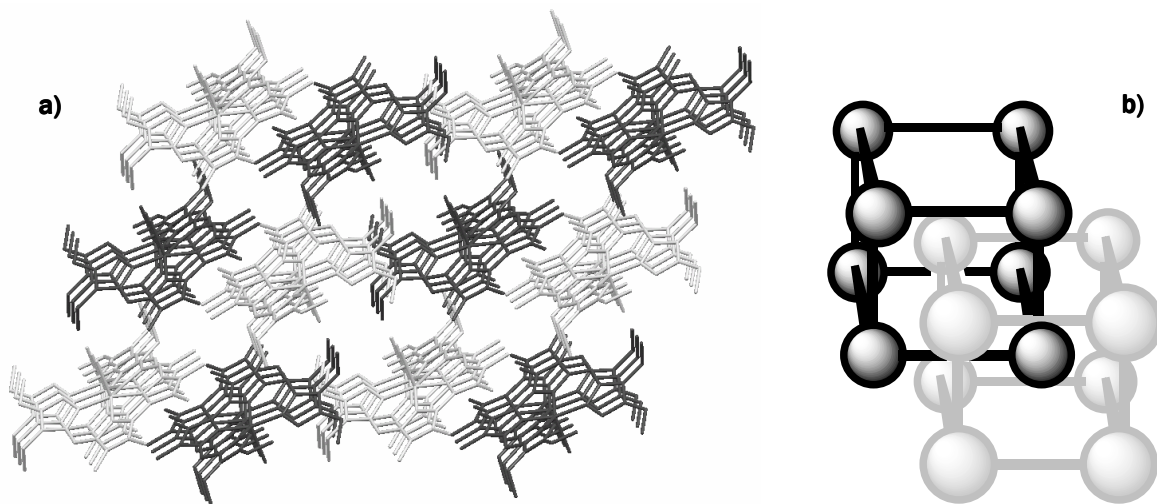


Abbildung 55: a) Packung von TETMBDPFeCl (**36**) im Kristallgitter (die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet) und b) Darstellung der Packung im CsCl-Gitter.

Reaktivitätsstudien an den Halogenido-Komplexen von OEBDPMn^{III} und OEBDPFe^{III}

Wie bereits eingangs erwähnt, erweisen sich sowohl die offenkettigen Mangan- als auch die analogen Eisen-Komplexe als sehr labil gegenüber Spuren von Säure. In leicht aciden Lösungen zersetzen sich alle Komplexe umgehend zu dem entsprechenden protonierten freien Liganden und den Metallionen, die vermutlich in vielen Fällen an weiteren oxidativen Abbaureaktionen beteiligt sind. Die Dekomplexierung ist sehr einfach anhand des Farbwechsels zu verfolgen. Die Lösungen aller Halogenkomplexe weisen eine intensive orange-braune Färbung auf, wohingegen der freie Ligand abhängig vom Protonierungsgrad violett (neutral), blau (einfach protoniert) oder smaragdgrün (zweifach protoniert) gefärbt ist. Da die Hauptbande des freien Liganden in jedem Protonierungsgrad in einen Bereich fällt, in dem die Komplexe nur eine sehr kleine Schulter besitzen (Abbildung 56), können mittels UV-Vis-Spektroskopie auch sehr geringe Mengen an freiem Liganden identifiziert werden.

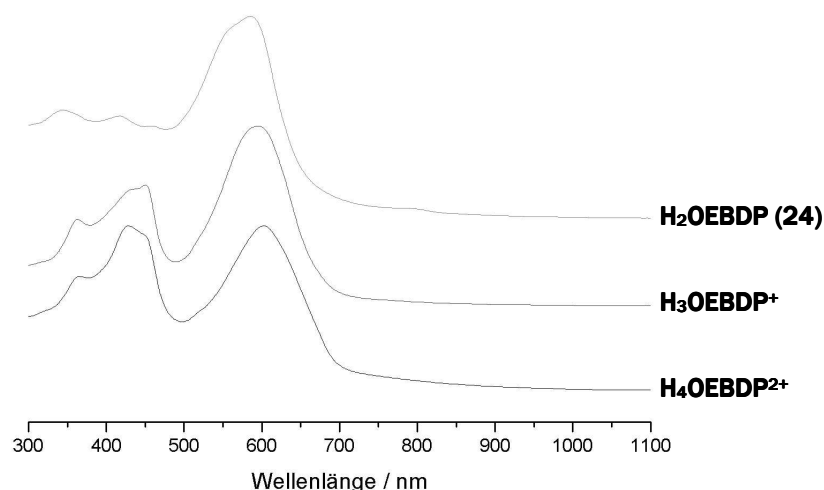


Abbildung 56: UV-Vis-Spektren von H₂OEBDP (**24**), H₃OEBDP⁺ und H₄OEBDP²⁺ in CH₂Cl₂.

Unter stark basischen Bedingungen zersetzen sich die Mangan-Komplexe zu einer Mischung aus diversen Produkten, unter denen jedoch weder der freie Ligand noch eine deprotonierte Form desselben mittels Dünnschichtchromatographie und Massenspektrometrie identifiziert werden konnten. Ein möglicher Abbau erfolgt über die Bildung des zweikernigen μ -Oxido-Komplexes, welcher im Falle der Eisen-Verbindung isoliert werden konnte und in Abschnitt 2.4.1 ausführlich beschrieben wird. Eine genauere Untersuchung der entstandenen Produkte wurde jedoch aufgrund der geringen Spezifität der Abbaureaktion und dem damit verbundenen breiten Produktspektrum nicht durchgeführt. Gegenüber Luftsauerstoff sind die Mangan-Verbindungen auch in Lösung über lange Zeit stabil. Einzige Ausnahme bilden hierbei alkoholische Lösungen, insbesondere in Methanol und Ethanol. In diesen Lösungsmitteln zersetzen sich sowohl die Mangan- als auch die Eisen-Komplexe langsam zu dem entsprechenden metallfreien Dialkoxy-Bidipyrin. Das Zersetzungsprodukt wurde bereits von Link^[20] beim Abbau des OEBDPFeCl-Komplexes (**25**) in methanolischer Lösung beobachtet. Es zeichnet sich durch eine pinke

Färbung und eine intensive orange Fluoreszenz aus. Um einen Eindruck zu erhalten, welche Rolle die Größe des Alkoxyrestes spielt und zudem die Notwendigkeit des Zentralmetalls für diese Reaktion zu untermauern, wurden zusätzlich Lösungen des Komplexes in Ethanol und Isopropanol sowie Lösungen des freien Bidipyrrin-Liganden **24** in allen drei Alkoholen angesetzt und über mehrere Tage beobachtet. Anhand von dünnschichtchromatographischen und massenspektrometrischen Untersuchungen sowie UV-Vis- und NMR- Spektroskopie wurde zum einen die Bildung des ethoxysubstituierten Liganden bestätigt, zum anderen die Bildung des Isopropyl-Derivates ausgeschlossen. Im direkten Vergleich erkennt man, dass die Reaktionen der Eisen-Komplexe schneller ablaufen als die der analogen Mangan-Verbindungen, jedoch zu den gleichen Ergebnissen führen. Für den freien Liganden **24** konnte in keinem der drei Fälle eine Reaktion mit dem Lösungsmittel festgestellt werden. Die Anwesenheit des Zentralmetalls scheint demnach für die Oxidation des Ligandensystems unter den angegebenen Bedingungen erforderlich. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die Methoxy-Substituenten im Dimethoxy-Bidipyrrin **41** in der α -Position befinden.^[20] Dieser Befund konnte anhand einer Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 57).

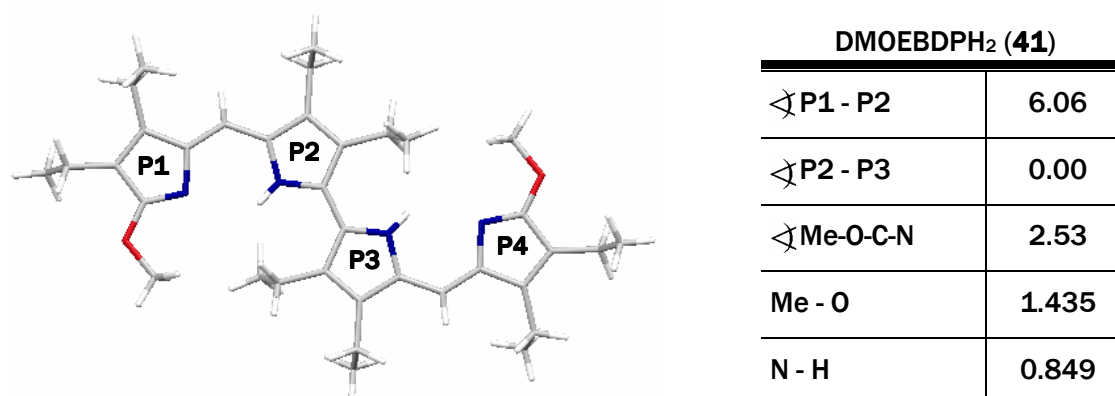


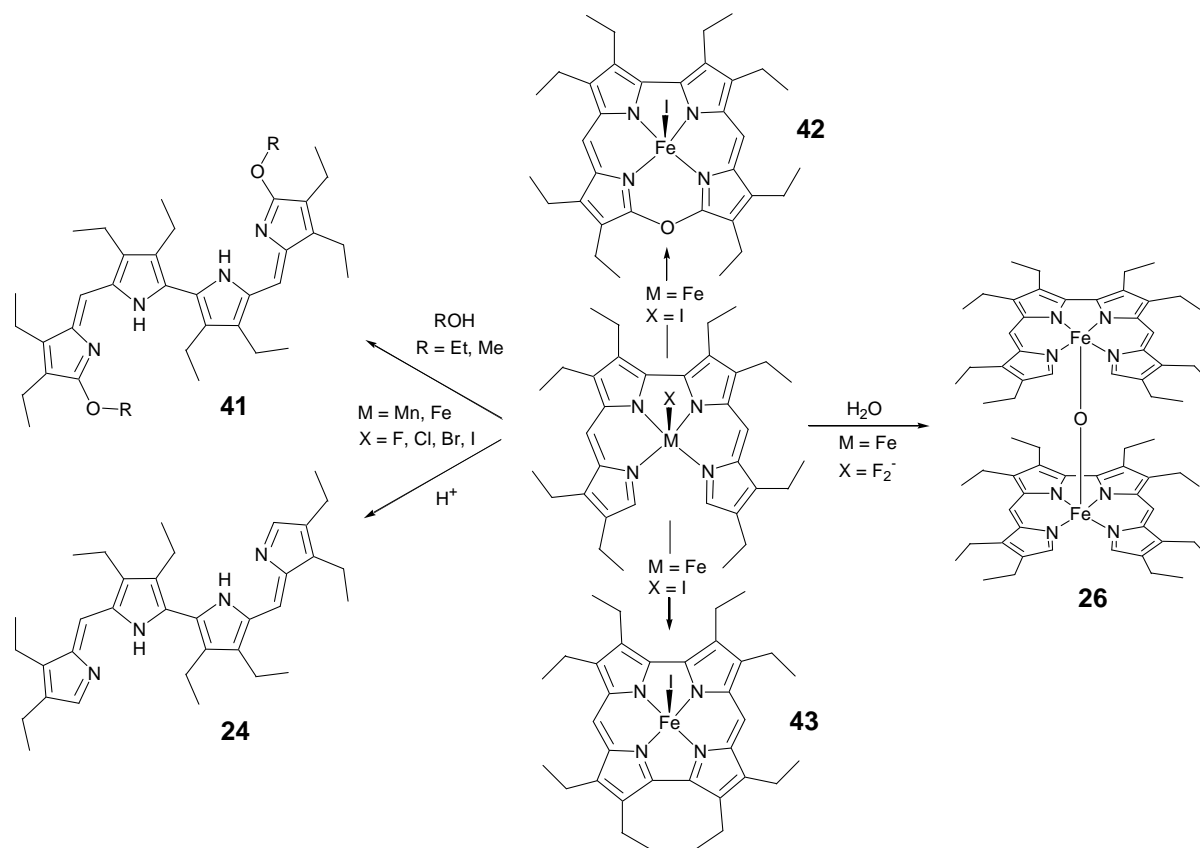
Abbildung 57: Kristallstruktur von DMOEBDPH₂ (**41**) sowie ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel /°.

Darin zeigt sich, dass die Verbindung im Festkörper in der S-Form vorliegt, was bereits für andere 2,2'-Bidipyrrine^[66] gefunden wurde.

Auffallend ist, dass die Reaktivität der Eisen-Komplexe sehr stark vom jeweiligen Axialliganden abhängt. So zersetzt sich der Difluoridoferrat-Komplex (**33**) in Lösung unter Schutzgas umgehend zur fünffach koordinierten Monofluorido-Verbindung (**34**). In Anwesenheit geringer Spuren von Wasser erhält man direkt den zweikernigen μ -Oxido-Komplex (**26**)*, der anhand von ¹H-NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Diese Reaktion basiert auf der starken Basizität von Fluoridionen in organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser umgehend Hydroxid freisetzen, welches mit dem Komplex in der

* Die verschiedenen μ -Oxido-Komplexe von BDPFe^{III} sind in Abschnitt 2.4.1 näher beschrieben.

zuvor beschriebenen Weise reagiert. Diese Beobachtungen können für beliebige Lösungsmittel gemacht werden, in denen der Komplex löslich ist. Die unterschiedlich substituierten Chlorido-Komplexe sind in Dichlormethan auch an Luft nahezu unbegrenzt haltbar. Über den Zeitraum mehrerer Wochen konnten lediglich Spuren von freiem Liganden nachgewiesen werden, die jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine geringfügige Zersetzung des Dichlormethans unter Bildung von Chlorwasserstoff zurückzuführen sind. Für den Bromido-Komplex **31** konnten die gleichen Beobachtungen gemacht werden. Geht man zu dem schwersten Homologen, der Iodido-Verbindung **32**, über, ändern sich die Verhältnisse dramatisch. So reagieren sämtliche dargestellten Derivate in Dichlormethanolösung an Luft zu verschiedenen Produkten ab. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen weisen daraufhin, dass die Hauptspezies der entstehenden Produkt-gemische für die unterschiedlichen Substitutionsmuster analog sind. Aus diesem Grund wurde ausschließlich die Octaethyl-Verbindung näher untersucht.



Schema 5: Abbauprodukte der verschiedenen Halogenido-Mangan(III)- und -Eisen(III)-Komplexe von OEBDP.

Eine der Hauptspezies konnte nach säulenchromatographischer Reinigung und mehrfacher Umkristallisation eindeutig als Oxacorrolato-Eisen(III)-iodid **42** identifiziert werden. Da dieses Produkt unter strengem Feuchtigkeitsausschluss auch unter Sauerstoffatmosphäre nicht isoliert werden konnte, ist davon auszugehen, dass das eingebaute Sauerstoffatom aus Spuren von Wasser stammt. Von weiteren Intermediaten oder auch Endprodukten konnten zumeist nur ^1H -NMR- oder Massenspektren erhalten werden. Zudem gelang die Kristallisation einer Verbindung, auf deren Entstehung näher eingegangen werden soll. Zur genaueren Untersuchung

der Zersetzung wurden ca. 8 mg OEBDPFel (**32**) an Luft in 0.5 mL CD_2Cl_2 gelöst und über 2 Wochen täglich mittels ^1H -NMR untersucht. Die Zersetzung erfolgt dabei relativ langsam und führt reproduzierbar zu einer Mischung aus verschiedenen Produkten. Da während des Vorgangs unter anderem auch die Bildung von freiem Liganden beobachtet wurde, ist naheliegend, den Einfluss freigesetzter Eisen(III)ionen bzw. deren Beteiligung an der Zersetzung eingehender zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde der OEBDPFel-Komplex (**32**) in Dichlormethan mit unterschiedlichen Eisen(III)salzen sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von Sauerstoff umgesetzt. Tabelle 16 zeigt einen Überblick über die Variationen der verschiedenen Reaktionsparameter.

Tabelle 16: Übersicht über einige Reaktionsbedingungen für die Oxidation von OEBDPFel (**32**). ZP in der Spalte Produkt bezeichnet Zersetzungs- und Polymerisationsprodukte

	Oxidationsmittel	Sonstige	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Produkt
1	FeCl_3	-	Aceton	10 min	ZP+ 24
2	$\text{FeCl}_3 / \text{O}_2$	K_2CO_3	“	“	42 + ZP
3	FeCl_3	NaI	CH_2Cl_2	30 min	43 ?
4	FeCl_3	NaI / I_2	“	8 h	ZP
5	AgAc	-	“	2 h	OE0CorFeX + ZP
6	O_2	NaI	CH_2Cl_2	14 d	Spuren 45

Unter den Bedingungen des Eintrags 3 in Tabelle 16 wurde vornehmlich ein Produkt gebildet, sodass das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts sehr übersichtlich ist und interpretiert werden kann (Abbildung 58 b)).

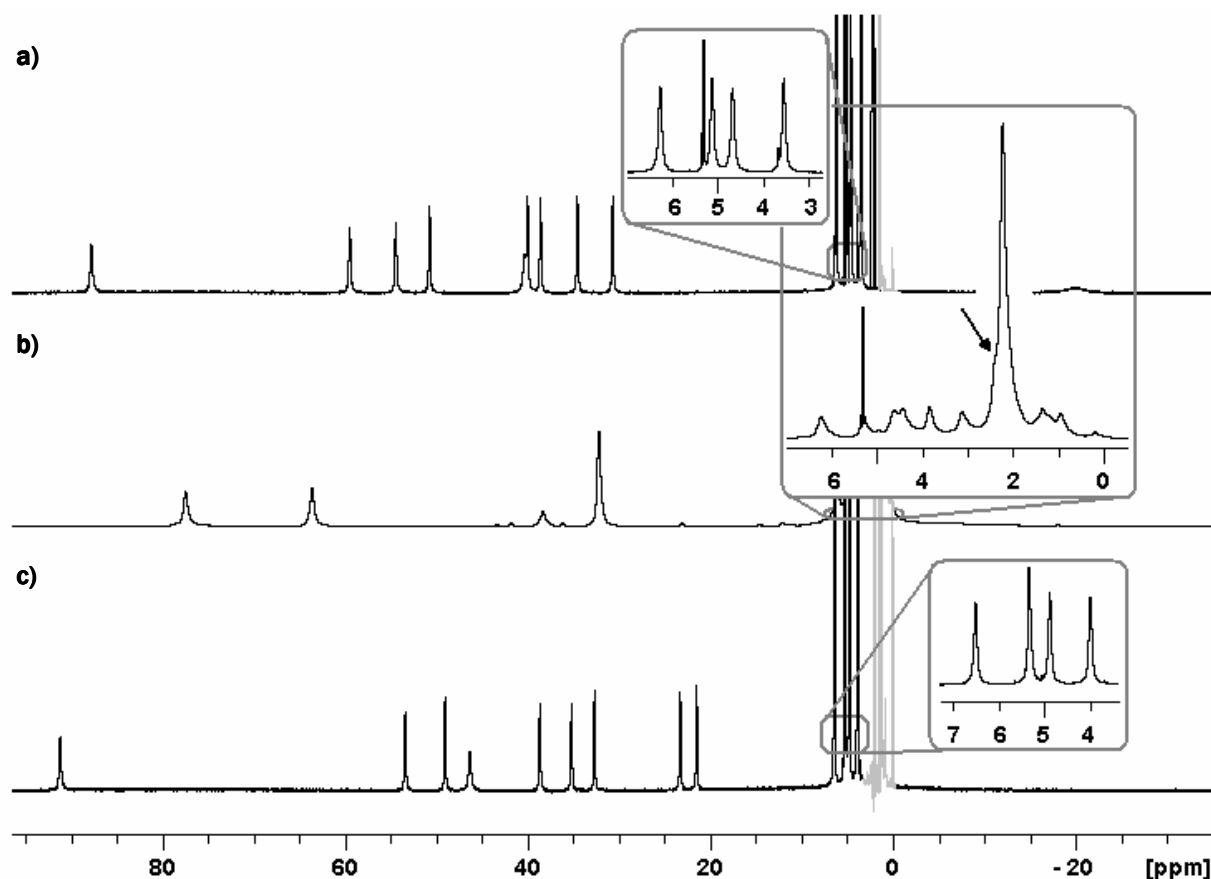


Abbildung 58: ^1H -NMR-Spektren von a) OEBDPFeI (**32**), b) Reaktionsansatz unter den Bedingungen des Eintrags 3 und c) OEOCorFeI (**42**) (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT). Die Ausschnitte zeigen den Bereich von 0-7 ppm, der Pfeil in b) markiert die vermuteten Signale der Methylprotonen von OENCFel (**43**).

Das erhaltene Spektrum b) unterscheidet sich signifikant sowohl von dem Spektrum der Ausgangsverbindung a) als auch von dem des Iodido-Octaethyloxacorrolato-Eisen(III)-Komplexes **42** c), welcher als eines der Abbauprodukte der Reaktion identifiziert werden konnte. Die reduzierte Anzahl an Signalen weist bereits auf eine Symmetrierhöhung der Verbindung hin. Man beobachtet lediglich vier Signale im Tieffeldbereich, die eine relative Intensität von 2 : 2 : 1 : 4 aufweisen. Das kleinste Signal ist dabei gegenüber den anderen leicht verbreitert. Das Signal der relativen Intensität 4 kommt vermutlich durch Überlagerung zweier Signale zustande. Auffallend ist zudem das Verschwinden des Signals bei -20 ppm, was einen Verlust der α -Protonen andeutet. Im Bereich von 0 bis 15 ppm sind hingegen deutlich mehr Signale zu beobachten als für das Edukt. Dieser Signalsatz lässt sich wiederum in zwei Gruppen unterteilen, von denen die erste den Bereich von 3 bis 15 ppm umfasst, wo sich hauptsächlich kleinere Signale befinden. Die zweite Gruppe wird durch das dominante Multiplett gebildet, welches bei ca. 2.2 ppm im Spektrum erscheint. Diese Phänomenologie findet man ebenfalls bei den offenkettigen μ -Oxido-Komplexen, wobei der erste Signalsatz den Methylenprotonen, der zweite den Methylprotonen zugeordnet werden kann. Betrachtet man das Massenspektrum dieser Substanzmischung, findet man ein Hauptsignale welches in seiner Masse und dem

Isotopenmuster dem um zwei Masseneinheiten reduzierten OEBDPFe-Komplex (**32**) entspricht. Eine mögliche Erklärung für diese Befunde wäre die Bildung des symmetrischen Norcorrol-Komplexes in Form einer Mischung aus Iodido- (**43**) und μ -Oxido-Verbindung (**44**) (Abbildung 59).

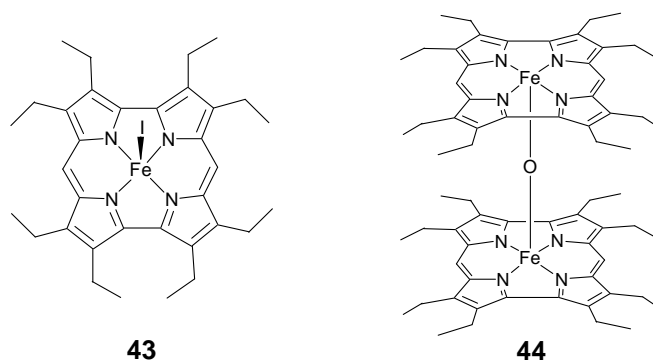
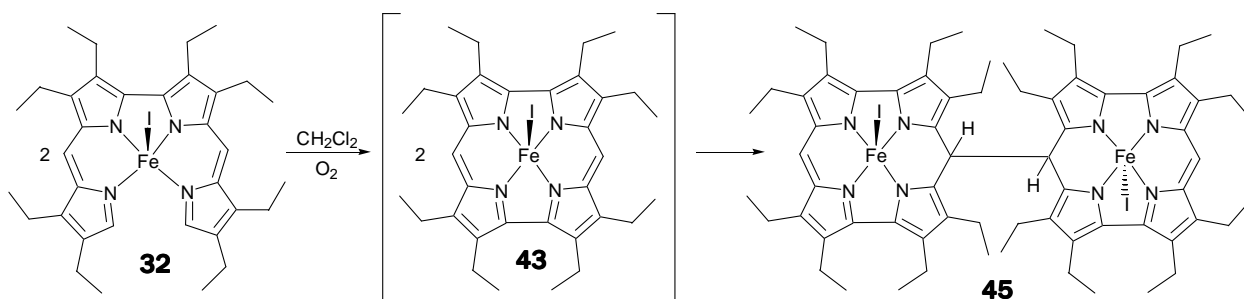


Abbildung 59: Strukturvorschlag für die im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 58b) von Ansatz 3 (Tabelle 16) beobachteten Verbindungen **43** und **44**.

Lässt man die so erhaltene Produktmischung in Lösung einen weiteren Tag reagieren, so findet man ein Spektrum, welches denen der Zersetzungsstudie des offenkettigen Iodido-Komplexes **32** ähnlich ist. Aus zwei Kristallisationsansätzen der Zersetzungsprodukte konnten röntgenfähige Einkristalle gewonnen werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei der kristallisierten Verbindung um das Dimer **45** der oben vorgeschlagenen Struktur handelt (Schema 6).



Schema 6: Möglicher Zersetzungsweg von OEBDPFe (**32**) zu (OENCFel)₂ (**45**).

Zu dieser Verbindung kommt man formal durch Ausbildung einer Bindung zwischen den *meso*-Positionen zweier Moleküle. Eine solche Reaktion ist insofern wahrscheinlich, als der intermediär gebildete Komplex ein 16-Elektronen-System darstellt. Nach jüngsten theoretischen Rechnungen von Ghosh^[67] sollte sowohl die freie Base als auch der Nickelkomplex stabil sein, da das System weniger als Antiaromat denn vielmehr als zyklisches Bidipyrin anzusehen ist. Die theoretischen Berechnungen zeigen zudem für den Norcorrolato-Nickel(II)-Komplex, dass dieser für Porphyrine gewöhnliche Ionisierungs-energien aufweist und dementsprechend nicht besonders oxidationsempfindlich sein sollte. Die Elektronenaffinität ist im Gegensatz dazu nahezu doppelt so groß wie für gewöhnliche Porphyrine, was mit einer hohen Reduktionsneigung einhergeht. LUMO und LUMO+1 besitzen sehr große Koeffizienten in den

meso-Positionen. Gleichzeitig sind die Koeffizienten an diesen Kohlenstoffatomen in HOMO bis HOMO-5 praktisch null. Die *meso*-Position scheint demnach prädestiniert für einen nukleophilen Angriff. Dementsprechend wurden weitere DFT-Rechnungen von Dihydronorcorrol-Komplexen durchgeführt, unter anderem auch an einem entsprechenden Eisen-Chlorido-Komplex **46** (Abbildung 60). Da dieser eine Geometrie aufweist, die mit einer halben Dimer-Einheit übereinstimmt, sollten die erhaltenen theoretischen Ergebnisse in erster Näherung auf das hier untersuchte System übertragbar sein.

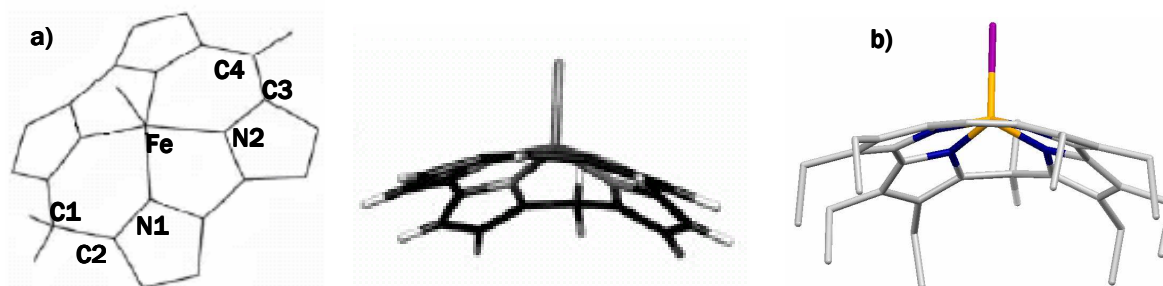


Abbildung 60: a) Berechnete Struktur von Chlorido-Dihydronorcorolato-Eisen (DHNCFeCl, **46**) (PW91/TZP)^[67] und b) entsprechender Ausschnitt aus der Molekülstruktur.

Die theoretischen Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass der Dihydronorcorolato-Eisen-Komplex **46** am besten als intermediate spin-Eisen(III)-Zentrum beschrieben wird, welches antiferromagnetisch mit dem radikalischen Norcorrol-Dianion koppelt. Der Spinzustand des Eisenzentrums rührt vermutlich von der sehr engen Kavität des Liganden her, welche auch bei erheblichem *doming* zu sehr kurzen Eisen-Stickstoffabständen führt (Tabelle 17). Dies bewirkt wiederum eine starke Anhebung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals, welches in Folge depopuliert wird.

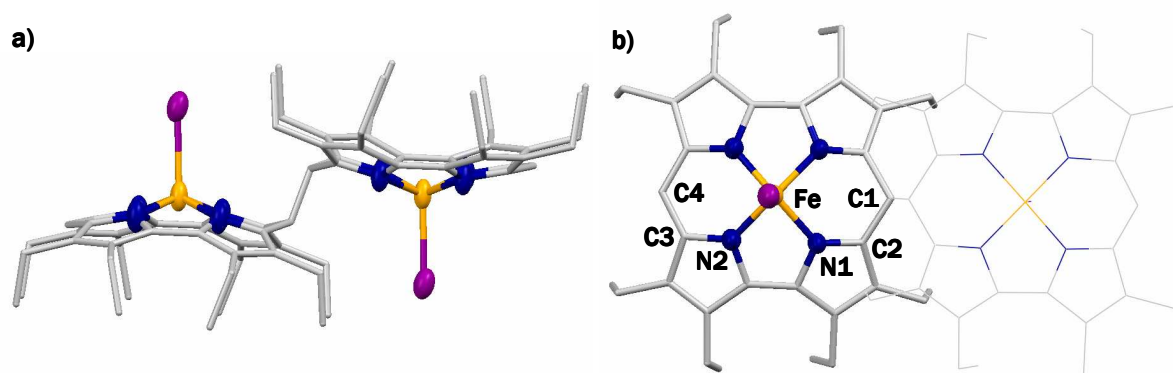


Abbildung 61: Zersetzungsprodukt **45** von OEBDPFeI (**32**) a) Seitenansicht b) Aufsicht von oben. Die zweite Norcorrol-Einheit ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur angedeutet. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt (Ellipsoide: 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Im hier beschriebenen Fall sind zwei solcher Norcorrol-Einheiten direkt über eine *meso*-Position miteinander verknüpft. Die anhand der Kristallstruktur ermittelte Molekülgeometrie stimmt recht gut mit der berechneten überein. So unterscheiden sich die Eisen-Stickstoff-Abstände wie auch das *doming* nur geringfügig. Das *doming* ist in der gemessenen Struktur etwas geringer, was zu noch kürzeren Eisen-Stickstoff-Abständen führt. Die Bindungen zwischen den beiden

meso-Positionen und den direkt gebundenen Kohlenstoffatomen sind praktisch identisch. In Tabelle 17 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der berechneten und gemessenen Strukturen im Vergleich aufgelistet.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen von (OENCFel)₂ (**45**) und DHNCFelCl (**46**). Aufgrund der Symmetrie des Moleküls sind jeweils nur die Daten der asymmetrischen Einheit angegeben. E_N = mittlere Ebene der Stickstoffatome, DHNC = Dihydonorcorrol-Anion.

	Fe-N1	Fe-N2	C1-C2	C3-C4	Fe-E _N
(OENCFel) ₂ (45)	1.901	1.896	1.514	1.407	0.590
DHNCFeCl (46)	1.886	1.845	1.507	1.408	0.550

Durch die experimentell beobachtete Verknüpfung zweier Norcorrol-Einheiten können die Eisenzentren direkt über Bindungen miteinander wechselwirken. Der an den Eisenatomen befindliche Spin polarisiert diese Bindungen, was zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren führen sollte. Es ist also davon auszugehen, dass die elektronische Struktur des dimeren Systems **45** erheblich von der für den Eisen-Dihydonorcorrol-Komplex **46** abweicht. Um weitere Untersuchungen in dieser Hinsicht durchzuführen, wurde die Reaktion mehrfach wiederholt, wobei jedoch nur in einem Fall die Ergebnisse reproduziert werden konnten. Da von der Verbindung nur sehr geringe Mengen erhalten wurden und die Substanz zudem in gängigen Lösungsmittel nicht unzerstört löslich ist, konnten keine weiteren Analysen durchgeführt werden. Lediglich die Kristallstrukturanalyse eines zweiten Kristalls aus einem weiteren Reaktionsansatz bestätigt die erneute Bildung des Produkts **45**. Über die elektronische Struktur der Verbindung kann an dieser Stelle demnach keine Aussage gemacht werden. Es sollte jedoch möglich sein, durch Ausbau der theoretischen Berechnungen einen genaueren Einblick in die Bindungssituation des dimeren Komplexes **45** zu erhalten.

Zusammenfassung

Anhand der vorgestellten Ergebnisse wird ersichtlich, dass es sich bei den offenkettigen Eisenverbindungen um Systeme handelt, die nicht nur sehr spezielle Synthesebedingungen erfordern, sondern sich auch durch eine ungewöhnliche elektronische Struktur und Reaktivität auszeichnen. Zum einen findet man eine Abhängigkeit des Spinzustandes von der Probenpräparation, sodass Analysen, die am Festkörper durchgeführt werden, andere Ergebnisse liefern als Analysen von Lösungen der Proben. Zusätzlich erschwert wird die Aufklärung der genauen elektronischen Struktur durch energetisch nahegelegene angeregte Zustände, die bereits bei Raumtemperatur merklich populiert werden. Demzufolge ist auch der Vergleich von Spektren in Lösung wie NMR und EPR insofern kritisch, als die Methoden sehr unterschiedliche Messtemperaturen erforderlich machen. Anhand der erhaltenen Daten kann jedoch mit einiger Zuverlässigkeit ein spin crossover von intermediate zu high spin im Festkörper sowie ein high spin-Grundzustand in Lösung festgestellt werden. Für eine Bestätigung dieser Ergebnisse wären theoretische Rechnungen auf hohem Niveau sehr hilfreich, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurden.

Durch schrittweise Substitution der Ethylgruppen am Bidipyrin-Gerüst konnten zudem die Signale im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig den verschiedenen β -Positionen zugeordnet werden. Dadurch erhält man erste Informationen über die Spindichte-Verteilung im Molekül, welche wiederum die hohe Reaktivität der Verbindungen in der α -Position erklären kann.

2.2 Pseudohalogenido-Bidipyrin-Komplexe

2.2.1 Pseudohalogenido-Bidipyrinato-Mangan(III)-Komplexe

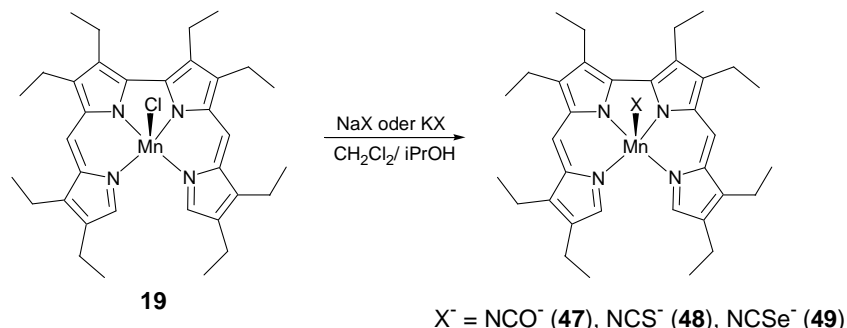
Die Untersuchungen der offenkettigen Halogenido-Komplexe haben gezeigt, dass es sich bei diesen Verbindungen um eine neue Substanzklasse handelt, die in Struktur und Eigenschaften deutlich von denen der porphyrinoiden Verwandten abweicht. Die Helizität des Systems in Kombination mit der Verkleinerung der Kavität zwingt dem Metall eine neue Koordinationsgeometrie auf, wie sie aus der Porphyrin-Chemie bisher nicht bekannt ist. Um die Eigenschaften dieser neuartigen Verbindungsklasse noch umfassender zu analysieren, wurden neben den Halogenderivaten auch einige Pseudohalogen-Komplexe dargestellt. Diese sind ebenso wie die Halogenide einfach negativ geladen, erzeugen ein stärkeres Ligandenfeld und zeichnen sich zudem durch ein vielseitigeres Spektrum an Koordinationsmodi aus. Für die hier untersuchten Liganden Cyanat, Thiocyanat und Selenocyanat gilt, dass sie prinzipiell über zwei unterschiedliche Atome koordinieren können. Zudem können die Liganden verbrückend an mehrere Metallzentren (μ^1 , μ^2 oder μ^3) binden. Damit sind sie in der Lage, Komplexfragmente in polymeren Ketten, Schichten oder auch dreidimensionale Netzwerken zu organisieren.^[68] Solche verbrückten Systeme zeigen vollkommen andere elektronische, magnetische und mechanische Eigenschaften als die monomeren Verbindungen, was aktuell zu verstärkten Anstrengungen in Forschung und Technik Anlass gibt.^[69]

Da in den hier untersuchten Verbindungen bereits vier Koordinationsstellen mit dem Bidipyrin-Liganden besetzt sind, besteht ausschließlich die Möglichkeit zur Ausbildung eindimensionaler Polymere. Mit der Synthese des Difluoridoferrat-Komplexes **33** konnte gezeigt werden, dass es trotz der starken Verdrillung des pyrrolischen Liganden möglich ist, einen sechsfach koordinierten Komplex zu erzeugen. Es sollte also zunächst versucht werden, stabile Pseudohalogen-Komplexe zu synthetisieren. Im Folgenden sollten diese speziell auf ihre Struktur hin untersucht werden, insbesondere auf das Koordinationsverhalten des Axialliganden und die damit verbundenen Eigenschaften.

Darstellung

Die Synthese der Pseudohalogenderivate erfolgt ausgehend von dem offenkettigen OEBDPMnCl-Komplex (**19**), der nach der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Methode dargestellt wird. Da der Chlorido-Ligand relativ stark an das Manganzentrum bindet, kann er nicht durch einfache Extraktion mit einer konzentrierten Lösung des entsprechenden Pseudohalogenidsalzes ausgetauscht werden. Unter Ausnutzung der unterschiedlichen Löslichkeiten der Natrium- und Kaliumsalze von Chlorid und dem jeweiligen Pseudohalogenid in verschiedenen organischen Lösungsmitteln ist eine vollständige Substitution jedoch leicht zu bewerkstelligen. Dazu wird das Edukt in wenigen Millilitern Dichlormethan vorgelegt und mit ca. dreifachem

Volumen der entsprechenden Salzlösung in Isopropanol umgesetzt. Um eine vollständige Lösung zu gewährleisten, wurden die Reaktionsmischungen zunächst zum Sieden erhitzt und anschließend für einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionen wurden alle unter inerten Bedingungen durchgeführt, um mögliche Nebenreaktionen zu minimieren.



Schema 7: Substitution des Chlorido-Liganden durch unterschiedliche Pseudohalogenide.

Nach Abbruch der Reaktion durch Entfernen des Lösungsmittels wird der verbleibende Feststoff mehrfach mit Dichlormethan extrahiert und die organische Lösung anschließend filtriert und eingengt. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis alle anorganischen Salze vollständig entfernt sind. Bei dieser Vorgehensweise fallen die Komplexe **47**, **48** und **49** nach der Aufarbeitung in Form von schwarzen kristallinen Feststoffen in guten Ausbeuten an.

Analytik & Eigenschaften

NMR-Spektroskopie

Vergleicht man die ^1H -NMR-Spektren der drei homologen Verbindungen OEBDPMnNCO (**47**), OEBDPMnNCS (**48**) und OEBDPMnNCSe (**49**), so sind die erstgenannten sehr ähnlich. Sie zeigen beide neun Signale im Tieffeldbereich sowie vier überlagerte Signale im Bereich von 0-5 ppm. Wie die Halogenido-Verbindungen **19-22** zeichnen sich diese Komplexe durch NMR-Spektren aus, die sehr stark verbreitert sind. Auch in diesem Fall sind es vermutlich die α -Protonen, welche aufgrund ihrer extrem schnellen Relaxationszeit nicht detektiert werden können. Da aus den bereits genannten Gründen auch für diese Verbindungen keine ^1H -COSY-Spektren erhalten werden konnten, ist lediglich die Unterscheidung der Methyl-gruppen im Bereich von 0-5 ppm von den Methylen- bzw. *meso*-Protonen im Tieffeldbereich möglich.

Die Anzahl der Signale in den Spektren von OEBDPMnNCO (**47**) und OEBDPMnNCS (**48**) weist auf fünffach koordinierte Komplexe hin, die in Bezug auf den Bidipyrin-Liganden unterschiedliche Halbräume besitzen. Auffallend ist, dass der Signalsatz bei der Selenocyanat-Verbindung erheblich reduziert ist (Abbildung 62).

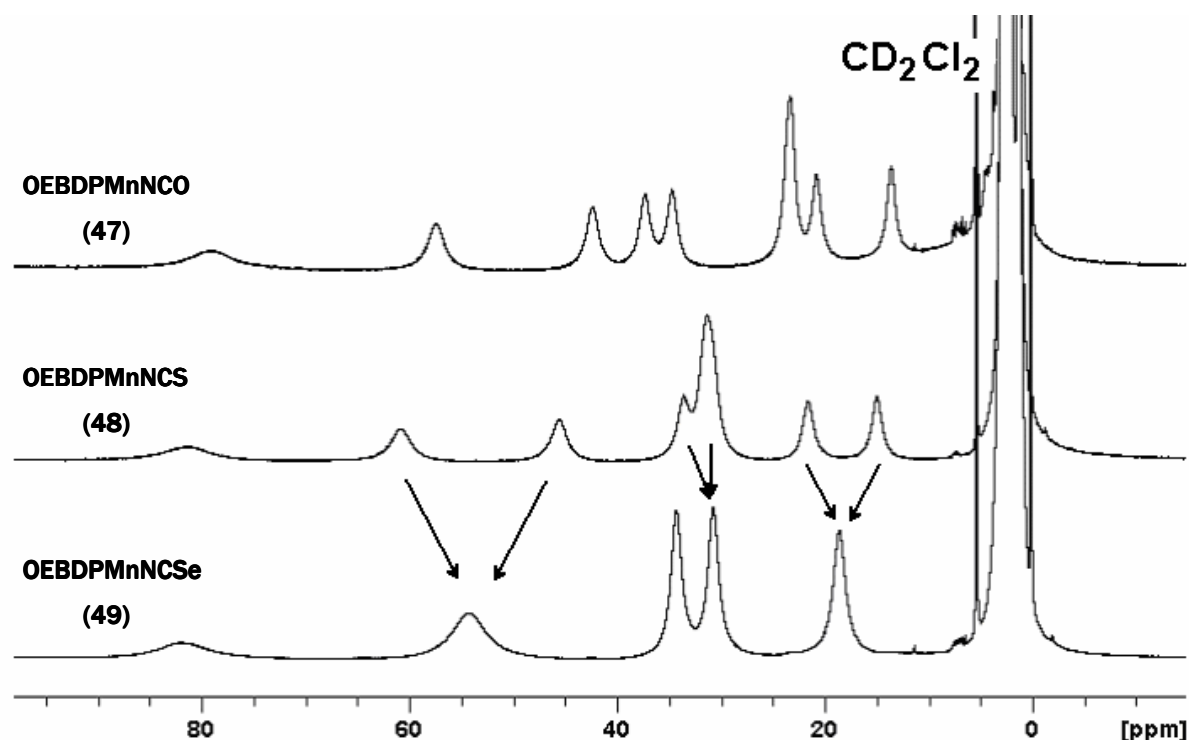


Abbildung 62: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von OEBDPMnNCO (**47**), OEBDPMnNCS (**48**) und OEBDPMnNCSe (**49**) in der angegebene Reihenfolge von oben nach unten (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT).

Im Spektrum dieses Komplexes findet man lediglich fünf Signale im Tieffeldbereich mit einem Intensitätsverhältnis von 2 : 4 : 4 : 4. Das am stärksten verbreiterte Signal bei 82 ppm entspricht damit nur jeweils der Hälfte der Protonen der anderen Signale. Diese Befunde stehen in Einklang mit einer Zuordnung dieses Signals zu den *meso*-Protonen. Die Tatsache, dass sich das Signal innerhalb der homologen Reihe praktisch konstant bei 82 ppm befindet, unterstützt diese Vermutung, da ein ähnlicher Trend für die *meso*-Protonen innerhalb der Halogenido-Serie von OEBDPMn^{III} beobachtet wurde (Kapitel 2.1.1). Bei genauerer Betrachtung des Spektrums von OEBDPMnNCSe (**49**) erkennt man, dass die Signale, welche den Methylenprotonen entsprechen, jeweils im Zentrum von zwei Signalen der niederen homologen Verbindung OEBDPMnNCS (**48**) liegen. Die Anzahl der Signale weist bereits daraufhin, dass die beiden Signale der diastereotopen Methylenprotonen einer Position in der Selenocyanat-Verbindung zusammenfallen und somit nur noch vier Signale im Tieffeldbereich liefern. Dafür gibt es prinzipiell zwei unterschiedliche Ursachen. Entweder ist die Verbindung symmetrisch sechsfach koordiniert, oder der Axialligand ist nur schwach gebunden und tauscht auf der NMR-Zeitskala schnell aus. In beiden Fällen würde man eine symmetrische Spezies beobachten, die aufgrund der zusätzlichen Spiegelebene in der Molekülebene nur noch den halben Signalsatz für die CH_2 -Gruppen liefert. Vergleicht man zudem alle drei Verbindungen **47-49** miteinander, so weisen die ersten beiden eine ähnlich Symmetrie, jedoch teilweise sehr unterschiedliche Verschiebungen auf. Zweites und drittes Spektrum zeigen hingegen eine ungleiche Symmetrie, jedoch sehr ähnliche chemische Verschiebungen, wenn man jeweils den Mittelpunkt zweier Signale der

unsymmetrischen Verbindung als Bezugspunkt verwendet. Diese große Analogie der letzten beiden Verbindungen **48** und **49** in Bezug auf die Spindelokalisation ist bereits ein erster Hinweis auf eine Koordination des Axialliganden über das Stickstoffende. Wäre auch nur eine der beiden Verbindungen über das Chalkogenatom gebunden, hätte das einen deutlichen Einfluss auf das Ligandenfeld in axialer Richtung und damit vermutlich auch auf die Spindichtevertelung im Molekül. Zusätzlich dazu liefert der Vergleich einen Anhaltspunkt für die Identifizierung zusammengehörender Methylen-Signale. Die Signale im OEBDPMnNCS-Spektrum (**48**), deren Mittelpunkt mit der chemischen Verschiebung der Selenocyanat-Verbindung (**49**) übereinstimmt, müssten demnach der gleichen Ethylgruppe angehören. Um diese Annahmen zu untermauern, wurde versucht, durch Zugabe eines Überschusses an Kaliumthiocyanat zu dem entsprechenden Mangankomplex eine Sechsfachkoordination in Lösung oder einen schnellen Austausch zu erzwingen. Das so erhaltene Spektrum sollte dann nahezu ununterscheidbar von dem des Selenocyanat-Komplexes sein. Aufgrund der mäßigen Löslichkeit von Kaliumthiocyanat in organischen Lösungsmittel konnte jedoch auch bei Zugabe einer gesättigten Lösung von KSCN in Aceton- d_6 zu einer CD_2Cl_2 -Lösung von OEBDPMnNCS (**48**) keine Koaleszenz beobachtet werden. Dieses Ergebnis lässt zwei vorsichtige Interpretationen zu: Thiocyanat bindet stärker an Mangan als Selenocyanat und unterbindet die Koordination eines sechsten Liganden in Transstellung. Gleichzeitig sollte eine starke Koordination den schnellen Austausch auf der NMR-Zeitskala verhindern.

SQUID-Magnetometrie

Die untersuchten Verbindungen zeigen in Analogie zu den Halogenido-Komplexen **19-22** ein klassisches Curie-Verhalten. So kann anhand der erhaltenen SQUID-Daten kein kooperatives magnetisches Verhalten beobachtet werden, wie es im Falle einer Verbrückung mehrerer Metallzentren über den Chalkogenocyanat-Liganden zu erwarten wäre.

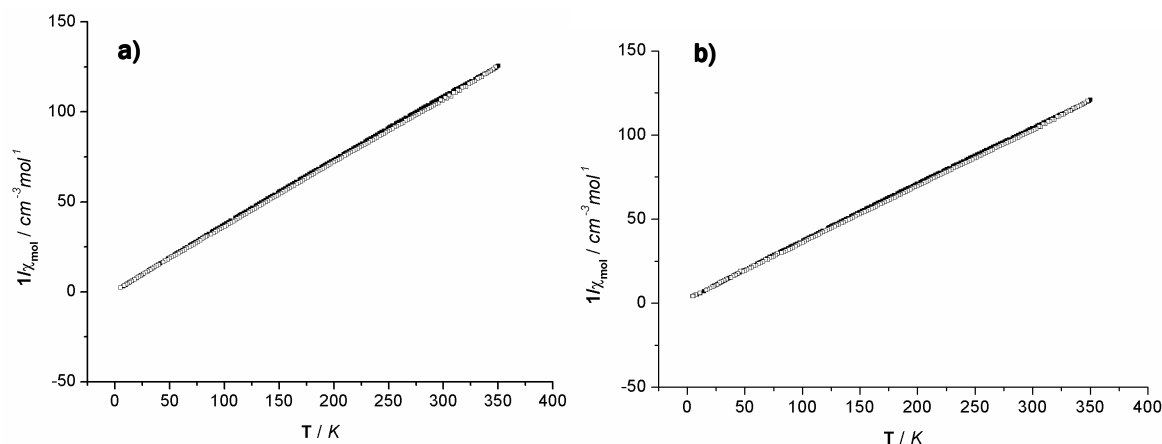


Abbildung 63: Curie-Plots von a) OEBDPMnNCO (**47**) und b) OEBDPMnNCSe (**49**).

Abbildung 63 zeigt exemplarisch die Spektren von OEBDPMnNCO (**47**) und OEBDPMnNCSe (**49**) in der Auftragung der inversen molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur. Die berechneten

magnetischen Momente der drei Verbindungen betragen $4.62 \mu_B$ (OEBDPMnNCO, **47**), $4.82 \mu_B$ (OEBDPMnNCS, **48**) und $4.75 \mu_B$ (OEBDPMnNCSe, **49**). Die geringfügigen Abweichungen vom spin only-Wert für Systeme mit $S = 2$ ist vermutlich auf Wäageungenauigkeiten zurückzuführen, da Spin-Bahn-Kopplungs-Beiträge für Komplexe der ersten Übergangsmetallreihe im Normalfall zu einer Erhöhung des magnetischen Moments führen.^[30] Anhand der Messungen kann jedoch eindeutig gezeigt werden, dass es sich auch bei den Pseudohalogenid-Komplexen um Mangan(III)-Verbindungen mit high spin-Grundzustand handelt.

IR-Spektroskopie

Für Pseudohalogenide ist die IR-Spektroskopie eine sehr wertvolle Methode, da diese Substanzklasse sehr intensive Banden aufweist, die im Spektrum isoliert von anderen Schwingungen auftreten. Sie erlaubt außerdem eine einfache Unterscheidung zwischen den unterschiedlichen Koordinationsmodi.^[70] So kann die Bindung über das Stickstoffatom klar von einer Koordination des Chalkogenids am anderen Ende des Axialliganden unterschieden werden. Zusätzlich ist durch den Vergleich mit Literaturwerten einer Differenzierung von endständigen und verbrückenden Liganden möglich. Die unterschiedlichen Bindungstypen sind in Abbildung 64 exemplarisch dargestellt.

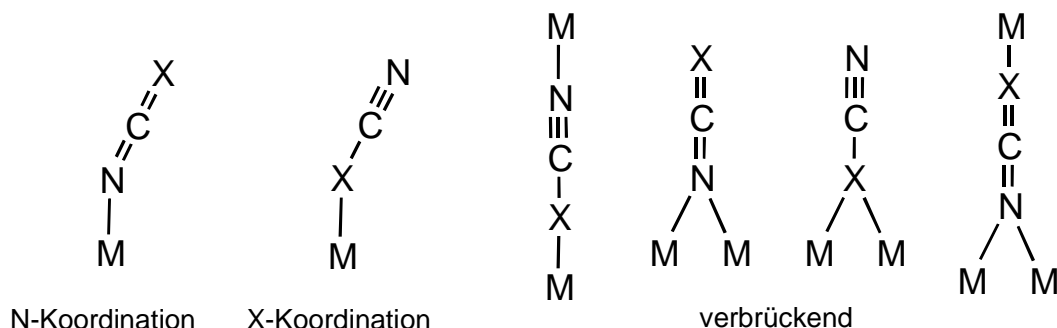


Abbildung 64: Bekannte Koordinationsmodi der Chalkogenocyanate (X = Chalkogen).*

Die intensivste Schwingungsbande der Chalkogenocyanate ist jeweils die C-N-Streckschwingung, die bei ca. 2000 cm^{-1} erscheint. Die anderen Moden (C-X-Streckschwingung, N-C-X-Deformationsschwingung, M-N-Streckschwingung) treten im fingerprint-Bereich auf ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, 470 cm^{-1} und $150\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$) und besitzen eine deutlich geringere Intensität.^[71] Vergleicht man die beiden Grenzstrukturen der N- und X-Koordination, so fällt auf, dass erstere

* In der obigen Darstellung ist jeweils nur eine mögliche Grenzstruktur dargestellt. So gibt die formale Unterscheidung zwischen Doppel- und Dreifachbindung die Realität nicht korrekt wieder, da in beiden Fällen Doppel- und Dreifachbindungsanteile vorhanden sind. Diese besitzen jedoch unterschiedliche Koeffizienten, deren Trend vereinfacht durch die Haupt-Grenzstruktur wiedergegeben wird.

formal eine N-C-Doppelbindung, zweitens eine N-C-Dreifachbindung aufweist. Zudem besteht für die N-Koordination die Möglichkeit, eine Metall-Ligand-Rückbindung in das antibindende π^* -Orbital der C-N-Bindung auszubilden. Diese beiden Effekte führen dazu, dass die C-N-Bindung für die X-Koordination deutlich stärker und damit die Frequenz deutlich höher ist als im Fall einer Stickstoff-Koordination. In der Literatur findet man Unterschiede von bis zu 100 cm^{-1} für diese beiden Koordinationstypen. Die C-N-Bande kann demnach als Marker für den Bindungsmodus verwendet werden. In Abbildung 65 sind die IR-Spektren der drei Verbindungen gezeigt.

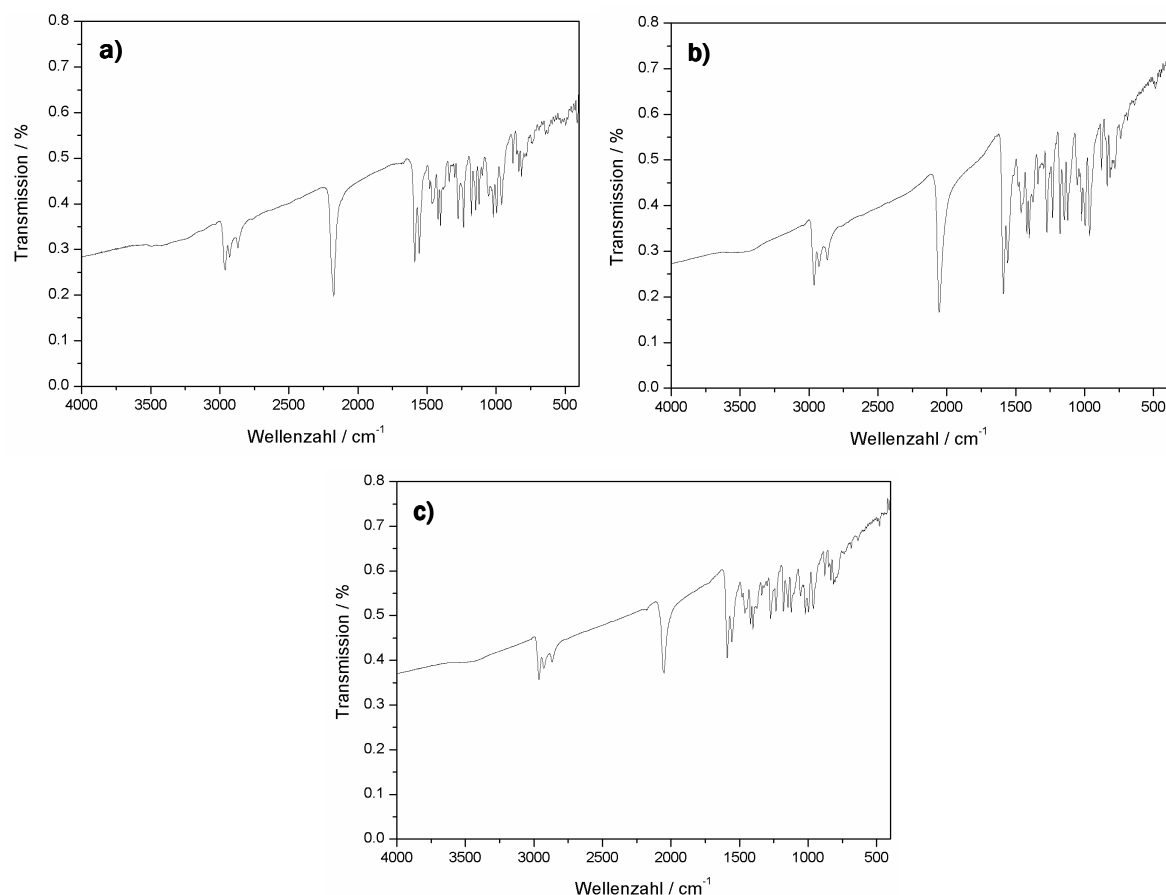


Abbildung 65: Schwingungsspektren der Verbindungen a) OEBDPMnNCO (**47**), b) OEBDPMnNCS (**48**) und c) OEBDPMnNCSe (**49**) in KBr.*

Tabelle 18: Hauptschwingungsbanden der Chalkogenocyanat-Komplexe von OEBDPMn(III) in KBr (Nujol) im Vergleich mit einigen Literaturwerten. X = O, S, Se.

	$\nu_{\text{C-N}}$	Literaturwert M-NCX	Literaturwert M-XCN	Literaturwert M-NCX-M	KXCN KBr (Nujol)
OEBDPMnNCO (47)	2172	2180-2200 ^[72]	2185-2210 ^[73]	-	2170

* Um sicherzustellen, dass die Axialliganden in KBr nicht gegen Bromid austauschen, wurden zusätzlich Messungen in Nujol durchgeführt, die mit den Daten der Messung in KBr übereinstimmen (siehe Tabelle 18).

	(2175)				(2170)
OEBDPMnNCS (48)	2054 (2053)	2071, 2057 ^[71] 2050-2080 ^[74]	2120-2160 ^[74]	2112-2089 ^[71]	2051 (2046)
OEBDPMnNCSe (49)	2049 (2049)	2050-2090 ^[75]	2070-2130 ^[75]	> 2100	-

Vergleicht man die signifikanten Schwingungsbanden der hier diskutierten Strukturen mit den Literaturwerten für die verschiedenen Koordinationsmodi, so weisen die Werte für alle drei Chalkogenocyanate auf eine N-Koordination hin (Tabelle 18). Zudem kann eine verbrückende Koordination des Axialliganden ausgeschlossen werden. Speziell im Falle von Thiocyanat und Selenocyanat entspricht das den Erwartungen, da das Chalkogen-Ende nach der HSAB-Definition^[24] immer weicher wird. Mangan(III) ist hingegen ein hartes Ion, das somit eine Koordination über das Stickstoff-Ende deutlich bevorzugt.

Zudem findet man einen signifikanten Unterschied in den Schwingungsfrequenzen bzw. -wellenzahlen der Banden in den Spektren der einzelnen Verbindungen. Zwischen dem Thiocyanat- **48** und Selenocyanat-Komplex **49** beträgt die Differenz lediglich 5 cm⁻¹, wobei die C-N-Schwingung in letzterem energieärmer ist. Der Cyanato-Komplex **47** weist hingegen eine Schwingungsbande auf, deren Frequenz um 120 Wellenzahlen höher liegt. Dieser Unterschied zwischen den Homologen wird sehr leicht verständlich, wenn man sich vor Augen führt, dass die einzelnen Atomgruppen nur in grober Näherung als isoliert voneinander betrachtet werden können. Real kommt es hingegen zu Kopplungen der entsprechenden Schwingungen unterschiedlicher Atomgruppen, die umso stärker sind, je ähnlicher die jeweiligen Schwingungsfrequenzen sind und je weniger die Gruppen im Molekül voneinander entfernt sind. Dadurch spalten die Banden der koppelnden Schwingungen im Spektrum auf. Je stärker die Kopplung ist, desto größer sind deshalb auch die Abweichungen von den charakteristischen Frequenzwerten.^[76] Einen wesentlichen Einfluss auf die Stärke der Kopplung haben die relativen Massen der schwingenden Atome sowie die Bewegungsrichtung. Für lineare Moleküle aus Atomen ähnlicher Masse ist die Kopplung maximal und ν_s und ν_{as} dementsprechend sehr unterschiedlich. Die Kopplung äußert sich darin, dass die höhere der beiden Frequenzen noch höher, die niedrigere noch tiefer zu liegen kommt als in den isolierten Gruppen. Ein eindrucksvolles Beispiel für das Ausmaß der Kopplung liefert Azid: Die isolierte N=N-Gruppe sollte eine Schwingung im Bereich von 1725 cm⁻¹ aufweisen. Aufgrund der starken Kopplung zwischen den beiden N=N-Einheiten erhält man jedoch zwei Schwingungsbanden bei 1344 und 2036 cm⁻¹.

Betrachtet man die Gruppenschwingungen der Fragmente CO und NC, so sind die korrespondierenden Schwingungen energetisch sehr ähnlich. Die entsprechenden CS und CSe-Einheiten unterscheiden sich in ihrer Frequenz hingegen signifikant von der CN-Schwingung

(Tabelle 19). Das bedeutet wiederum, dass die Kopplung zwischen ν_s und ν_{as} für Cyanat maximal ist, für Thiocyanat und Selenocyanat hingegen deutlich geringer.

Tabelle 19: Typische Werte für charakteristische Schwingungsfrequenzen von zweiatomigen Gruppen^[76]

C=N	C≡N	O=C	O-C	S=C	S-C	Se=C	Se-C
1650	2100	1750	1050	1100	700	840	590

Die asymmetrische Valenzschwingung sollte demnach für Cyanat sichtlich erhöht, die symmetrische Valenzschwingung merklich erniedrigt werden. Im Falle von Thiocyanat und Selenocyanat ist die Kopplung hingegen eher gering, so dass die Schwingungsbanden beider Systeme bei einer sehr ähnlichen Frequenz erscheinen, die wiederum deutlich unter der der entsprechenden ν_{as} -Bande im Spektrum von OEBDPMnNCO (**47**) liegt.

UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektren der drei Cyanato-Verbindungen sind nur im direkten Vergleich voneinander zu unterscheiden. Zudem zeigen sie eine große Übereinstimmung mit den bereits in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Halogenido-Komplexen (Abbildung 66).

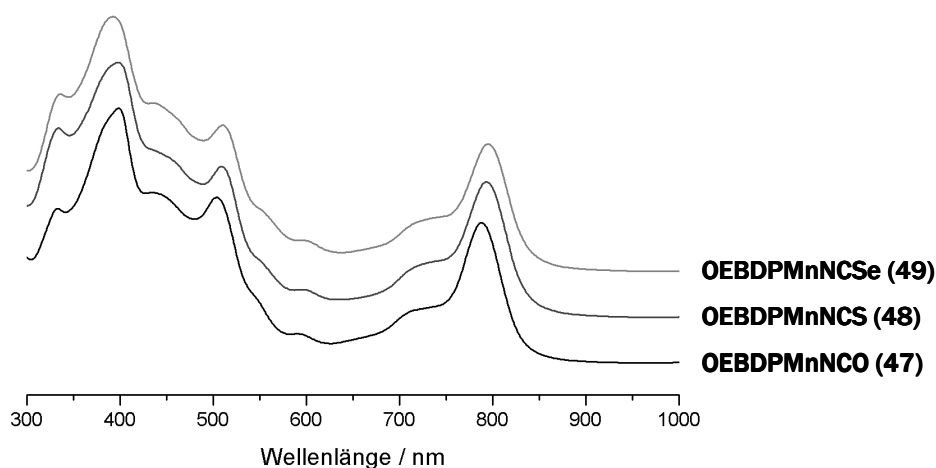


Abbildung 66: UV-Vis-Spektren der Verbindungen OEBDPMnNCSe (**49**), OEBDPMnNCS (**48**) und OEBDPMnNCO (**47**) (CH_2Cl_2 , RT).

Dies spricht für eine sehr ähnliche elektronische Struktur dieser Verbindungen. Da die Banden größtenteils auf π - π^* -Übergänge zurückzuführen sind, ist der Einfluss des Axialliganden auf das UV-Vis-Spektrum relativ gering, solange kein Symmetrie- oder Spinwechsel erfolgt. Es kommt lediglich dann zu großen Veränderungen, wenn im Spektrum mehrere Banden auftauchen, an denen MLCT- oder LMCT-Übergänge beteiligt sind. So scheint auch die Stärke der Metall-NCX-Rückbindung keinen signifikanten Einfluss auf das elektronische Spektrum zu haben. Dieser Befund bestätigt, dass sich die Systeme in erster Näherung mit dem 4-Orbital-Modell von

Gouterman^[43] beschreiben lassen, in dem das Metall erst nachträglich in Form einer Störung der Orbitalenergien des freien Liganden berücksichtigt wird.

Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindungen OEBDPMnNCO (**47**), OEBDPMnNCS (**48**) und OEBDPMnNCSe (**49**) zeichnen sich durch eine ausgesprochene Neigung zur Kristallisation aus. So konnten von allen drei Verbindungen durch langsame Diffusion von Hexan in eine Dichlormethan-Lösung des jeweiligen Komplexes röntgenfähige Einkristalle erhalten werden. Die Röntgenstruktur-analyse zeigt, dass die Verbindungen alle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren. In der asymmetrischen Einheit befindet sich jeweils nur ein Molekül. Die Elementarzelle enthält jeweils zwei Moleküle, ist jedoch für die drei Verbindungen unterschiedlich aufgestellt (Abbildung 67).

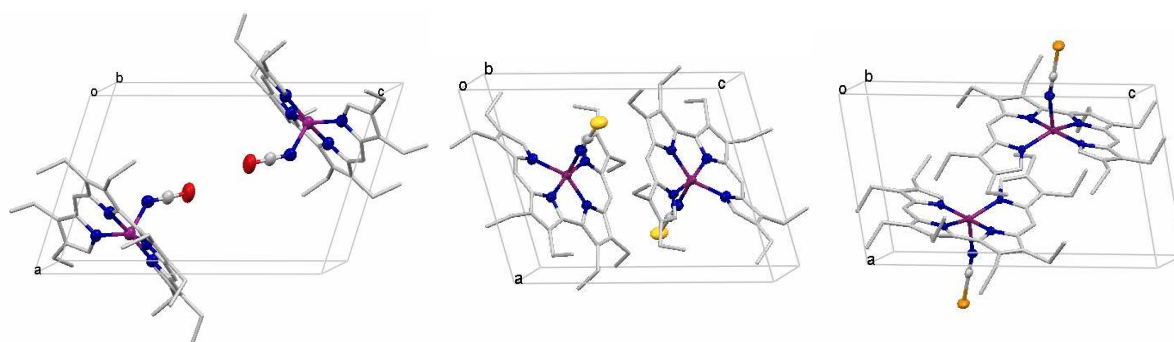


Abbildung 67: Anordnung der Verbindungen OEBDPMnNCO (**47**), OEBDPMnNCS (**48**) und OEBDPMnNCSe (**49**) in der Elementarzelle (die Ellipsoide beinhalten 50% Aufenthalts-wahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt).

Besonders interessant ist der Vergleich der einzelnen Moleküleinheiten, speziell in Bezug auf die Koordination des Axialliganden. Abbildung 68 zeigt die drei Verbindungen im Vergleich.

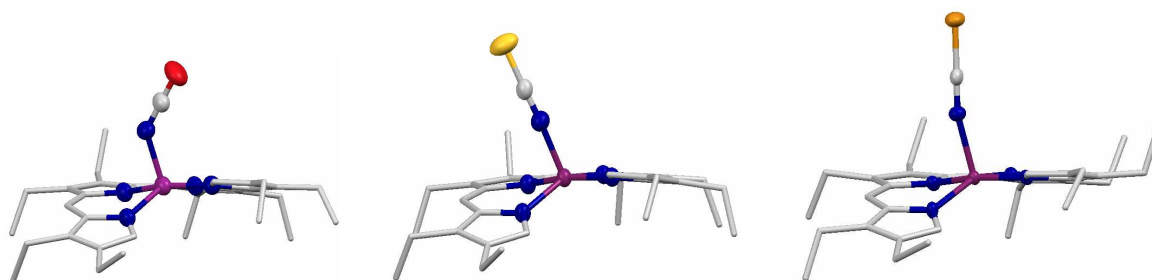


Abbildung 68: Molekülstrukturen der Verbindungen OEBDPMnNCO (**47**), OEBDPMnNCS (**48**) und OEBDPMnNCSe (**49**) (von links nach rechts, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt).

So kann anhand der Kristallstrukturen die vermutete Stickstoff-Koordination des Axialliganden belegt werden. Auffallend ist dabei besonders der Bindungswinkel zum Manganzentrum. Dieser ist im Falle von Cyanat mit 137° sehr klein, bei NCS maximal. In Tabelle 20 sind einige charakteristische Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von OEBDPMnNCO (**47**), OEBDPMnNCS (**48**) und OEBDPMnNCSe (**49**). Die Indizes $_{BDP}$ bzw. $_{Lax}$ bezeichnen Atome des Bidipyrin- bzw. des Axial-liganden.

	OEBDPMnNCO (47)	OEBDPMnNCS (48)	OEBDPMnNCSe (49)
Mn-N $_{BDP}$	1.924-2.028 Å	1.928-2.025 Å	1.931-2.006 Å
Mn-N $_{Lax}$	2.059 Å	2.061 Å	2.108 Å
N $_{Lax}$ -C $_{Lax}$	1.165 Å	1.155 Å	1.149 Å
C $_{Lax}$ -X $_{Lax}$	1.191 Å	1.610 Å	1.779 Å
Mn-NCX	137.35°	171.69°	165.14°
N1-Mn-N3	145.62°	146.73°	150.63°
N2-Mn-N4	164.80°	165.02°	165.94°

Die Unterschiede zwischen den Mn-NCX-Winkel und den N-C-Bindungslängen der einzelnen Verbindungen sind zu groß, um sie alleine auf Packungseffekte zurückzuführen. Eine Erklärung für die große Diskrepanz liefern elektronische Effekte, die am einfachsten anhand des Hybridisierungsmodells zu erklären sind.* Für die isolierten Anionen existieren prinzipiell drei unterschiedliche Grenzstrukturformeln (Abbildung 69a), denen für die einzelnen Vertreter eine sehr unterschiedliche Relevanz zukommt.

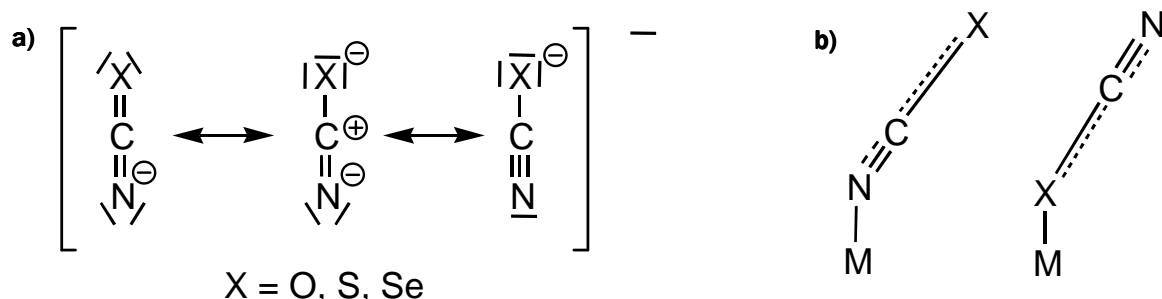


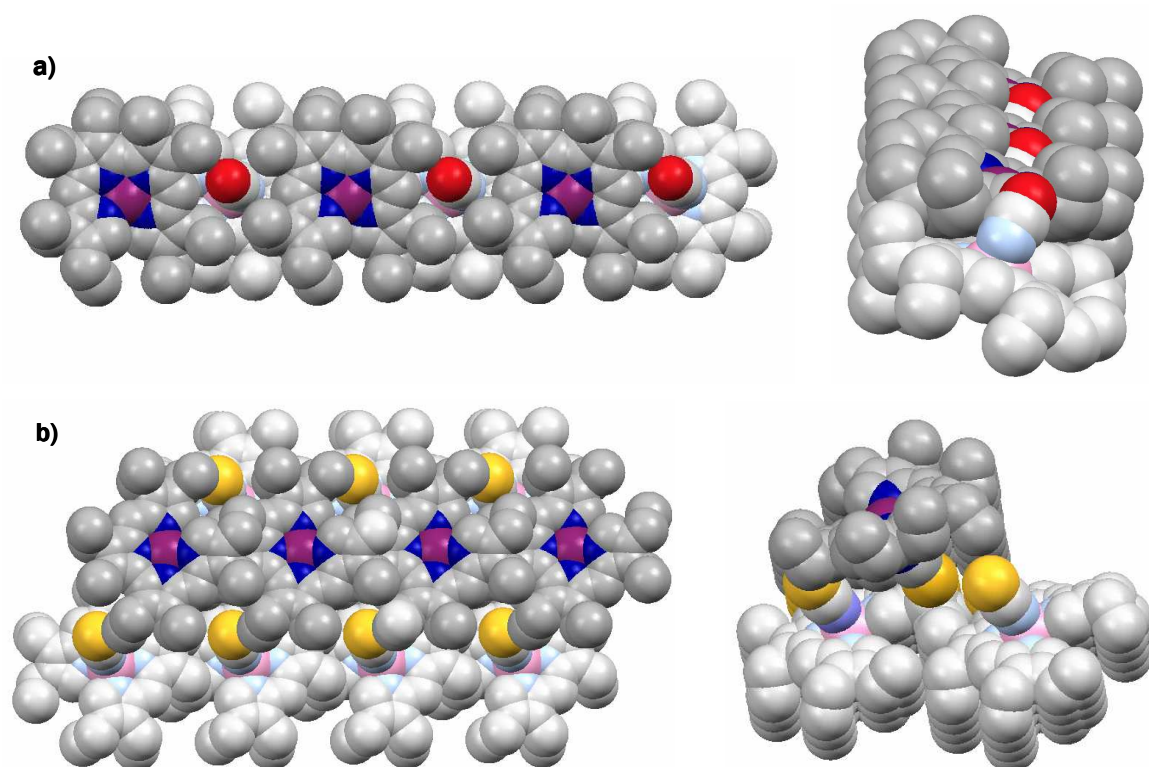
Abbildung 69: a) Mesomere Grenzformeln von Cyanat und den höheren Homologen, b) übertriebene Darstellung der relativen Bindungslängen für die beiden unterschiedlichen $\mu^1\eta^1$ -Bindungsmodi.

Beim Cyanat dominieren die ersten beiden Grenzformeln, in der das Stickstoffatom formal sp^2 -hybridisiert ist. Eine Koordination des Anions über ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom führt deshalb zu einem Bindungswinkel von ca. 120°, der durch einen Beitrag der letzten Grenzstruktur etwas aufgeweitet wird. Gleichzeitig ist für diesen Koordinationsmodus zu erwarten, dass die Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem an das Mangan koordinierte Atom kürzer, die zwischen Kohlenstoff- dem nicht-koordinierten Atom länger ist. Für den Fall

* An dieser Stelle sei daraufhingewiesen, dass die folgenden Betrachtungen nur für die kovalenten Bindungsanteile gelten, da der ionische Beitrag richtungsunabhängig ist.

einer Bindung der Cyanat-Liganden über das Chalkogenende sollte sich das Verhältnis der Bindungslängen entsprechend umkehren (Abbildung 69b).

Für Thiocyanat und Selenocyanat ist die erste Grenzformel praktisch irrelevant, da die Tendenz zur Ausbildung von Doppelbindungen innerhalb einer Gruppe von oben nach unten dramatisch abnimmt. Dementsprechend überwiegt die letzte Grenzstruktur mit einem formal sp -hybridisierten Stickstoffatom. Damit sollte der entsprechende Bindungswinkel zu dem Manganzentrum 180° betragen, welcher durch einen geringen Beitrag der mittleren Grenzform etwas verkleinert wird. Anhand dieses Modells lässt sich die große Differenz zwischen dem Mn-NCO- und dem Mn-NCS- bzw. Mn-NCSe-Bindungswinkel sehr einfach erklären. Der geringe Unterschied zwischen dem Mn-NCX-Bindungswinkel von Thiocyanato- **48** und Selenocyanato-Komplex **49** kann nicht mit elektronischen Effekten begründet werden und rührt vermutlich von unterschiedlichen sterischen Wechselwirkungen innerhalb der Kristallpackung her. Diese ist für OEBDPMnNCO (**47**) und OEBDPMnNCSe (**49**) praktisch identisch, weicht jedoch von der Kristallpackung des Thiocyanat-Komplexes **48** ab. In den ersten beiden Fällen bilden sich Schichten parallel ausgerichteter Moleküle, wobei die Axialliganden näherungsweise orthogonal zur Schicht stehen. Die darüberliegende Schicht liegt parallel dazu, wobei die Axialliganden in die entgegengesetzte Richtung zeigen und so die darunterliegenden Schicht zwischen jeweils zwei Molekülen durchdringen (Abbildung 70a und c).



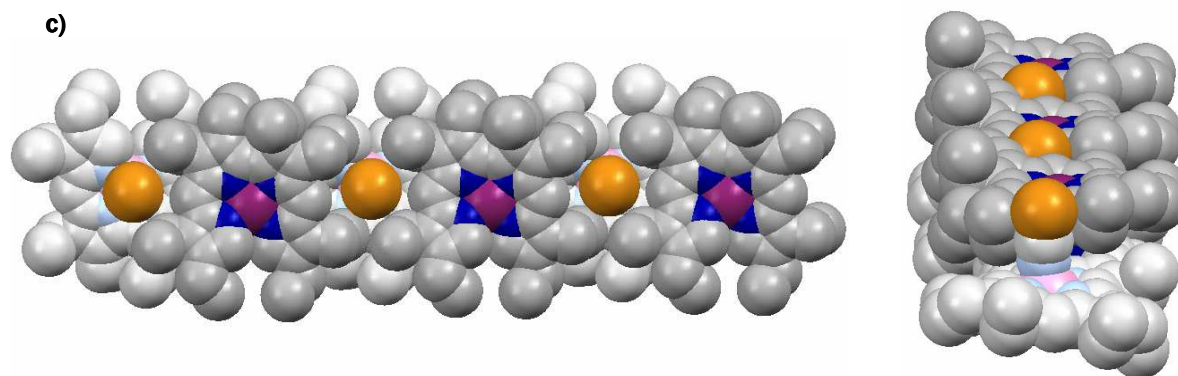


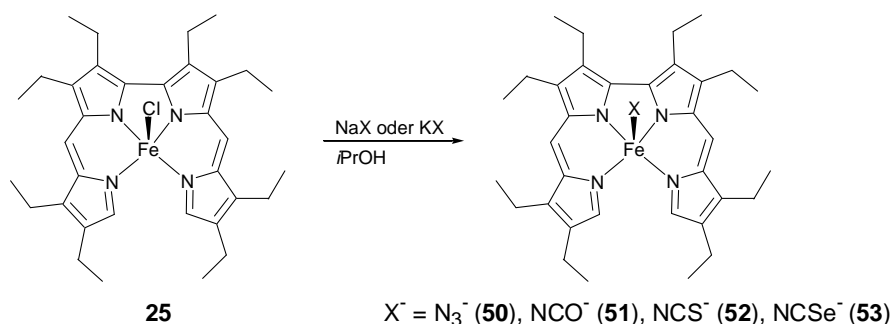
Abbildung 70: Blick auf und entlang der Schichten in den Kristallpackungen von a) OEBDPMnNCO (**47**), b) OEBDPMnNCS (**48**) und c) OEBDPMnNCSe (**49**). Moleküle einer Schicht sind jeweils hell bzw. dunkel dargestellt

Der Thiocyanatkomplex **48** packt in ähnlichen Schichten, die ebenfalls antiparallel zueinander angeordnet sind. Diese Schichten sind zueinander hingegen leicht versetzt, sodass der Axialligand der einen Schicht zwischen vier Molekülen der folgenden Schicht zu liegen kommt (Abbildung 70b). Dadurch ergeben sich etwas unterschiedliche sterische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, die dem Unterschied im Mn-NCX-Bindungswinkel zwischen OEBDPMnNCS (**48**) und OEBDPMnNCSe (**49**) Rechnung tragen.

2.2.2 Pseudohalogenido-Bidipyrinato-Eisen(III)-Komplexe

Darstellung

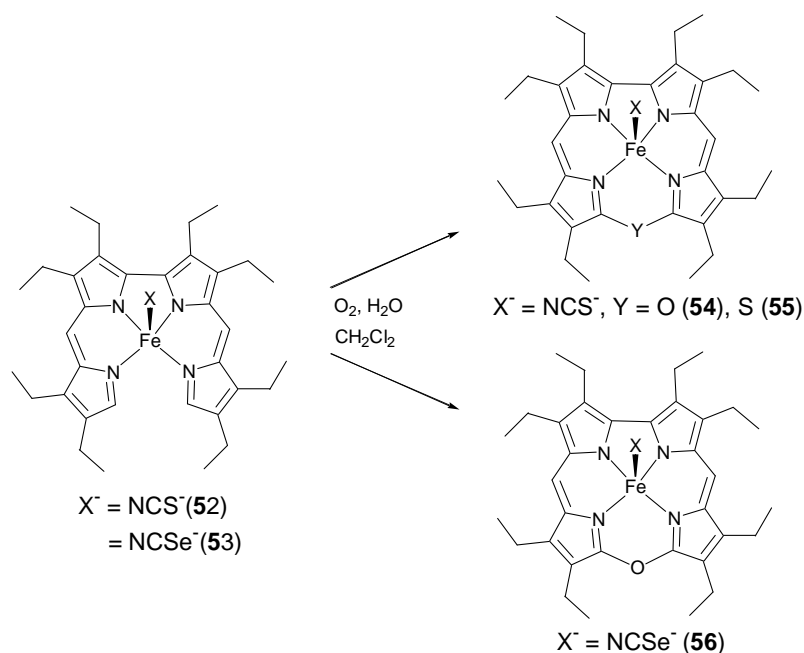
Die Umsetzungen des Chlorido-Komplexes **25** zu den im Folgenden beschriebenen Pseudohalogen-Derivaten **50-53** erfolgt nach einer ähnlichen Vorschrift, wie sie bereits in Abschnitt 2.2.1 für die Manganspezies geschildert wurde. Aufgrund der hohen Reaktivität der Thiocyanat- **52** und Selenocyanat-Verbindung **53** in Dichlormethan wird jedoch ausschließlich Isopropanol als Lösungsmittel verwendet. Die mäßige Löslichkeit des Komplexes in diesem Lösungsmittel macht eine erhöhte Reaktionstemperatur notwendig bzw. ein wiederholtes Erhitzen der Mischung zum Rückfluss.



Schema 8: Synthese der Pseudohalogen-Derivate von OEBDPFe^{III}.

Vorteil der Verwendung von reinem Isopropanol anstelle einer Mischung aus Isopropanol und Dichlormethan ist neben der Vermeidung von Nebenreaktionen, dass das jeweilige Produkt beim Abkühlen direkt aus der Reaktionsmischung ausfällt und keine weitere Reinigung erforderlich macht. Das ist insbesondere von Nutzen, da die Verbindungen in Lösung sehr oxidationsempfindlich und demnach nur unter Schutzgasatmosphäre zu handhaben sind. Die Ausbeuten für die Synthese nach der beschriebenen Vorschrift liegen für die Verbindungen OEBDPFeN₃ (**50**), OEBDPFeNCO (**51**), OEBDPFeNCS (**52**) und OEBDPFeNCSe (**53**) im Bereich von 61 bis 94%. Bei Kristallisationsversuchen konnten aus dem Ansatz von OEBDPFeNCS (**52**) lediglich der Oxacorrol-Komplex OEOCorFeNCS* (**54**) sowie das entsprechende Thiacorrol OESCorFeNCS* (**55**) isoliert werden. Bei der Kristallisation der Selenocyanat-Spezies **53** erhält man Einkristalle des entsprechenden Oxacorrol-Komplexes OEOCorFeNCSe (**56**). Sämtliche Versuche, die offenkettigen Verbindungen unter Schutzgas zu kristallisieren, führten nicht zum Erfolg.

* Diese beiden Porphyrinoide sind in der Literatur bisher weitestgehend unbekannt. So findet sich bisher lediglich jeweils ein Beispiel in der Literatur, in der eine der Verbindungen als Nebenprodukt einer Makrozyklensynthese auftritt, sowie eine gezielte Synthese beider Verbindungen.^[15, 77] Bis auf diese und die Arbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis sind die Liganden in der Koordinationschemie jedoch unbekannt.



Schema 9: Abbauprodukte der Verbindung OEBDPFeNCS (**52**) und OEBDPFeNCSe (**53**) bei der Kristallisation an Luft.

Um die makrozyklischen Abbauprodukte ebenfalls vollständig zu charakterisieren, wurde versucht, diese in größerer Menge gezielt herzustellen. Da eine direkte Synthese der Verbindungen ausgehend vom jeweiligen offenkettigen Komplex jedoch nur sehr schlechte Ausbeuten und im Fall der Umsetzung mit Thiocyanat zudem nicht trennbare Produktgemische liefert, wurden diese Substanzen ausgehend von den entsprechenden makrozyklischen Chlorido-Komplexen **65** und **84** dargestellt. Die Substitution des Axialliganden erfolgte dabei auf dem gleichen Weg wie bereits für die offenkettigen Verbindungen beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung der Reaktionsbedingungen für die Synthese der Makrozyklen ist den Kapiteln 2.3.2 und 2.3.3 zu entnehmen.

Analytik & Eigenschaften

Bei den besprochenen Systemen handelt es sich analog den Halogenido-Komplexen **25**, **31**, **32** und **34** um fünffach koordinierte Verbindungen eines d^5 -Ions. Anhand von Kristallstrukturanalysen konnte für letztere bereits in Kapitel 2.1.2 gezeigt werden, dass die Koordinationssphäre des Eisenatoms stark von der für makrozyklische Porphyrinoide beschriebenen abweicht. Da die hier untersuchten Pseudohalogenid-Liganden die Möglichkeit haben, Metall-Ligand-Rückbindungen auszubilden, soll an dieser Stelle kurz auf die Koordinationsgeometrie und die daraus resultierende Ligandenfeldaufspaltung eingegangen werden.

Die Koordinationssphäre von fünffach koordinierten Porphyrinen wird allgemein als quadratisch pyramidal bezeichnet, wobei der Porphyrin-Ligand die tetragonale Ebene aufspannt und der fünfte Ligand die axiale Position besetzt. Für Komplexe mit einem mittelstarken Axialliganden

resultiert daraus folgende Ligandenfeldaufspaltung: Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital weist direkt in Richtung der vier Stickstoffatome des porphyrinoiden Liganden und wird energetisch am stärksten destabilisiert. Darauf folgt das d_{z^2} -Orbital, welches direkt auf der Bindungsachse zu dem Axialliganden liegt. Für nahezu planare Porphyrin-Liganden führt die Wechselwirkung zwischen den d_{xz} , d_{yz} -Orbitalen und den π -symmetrischen Orbitalen des makrozyklischen Liganden zu einer Anhebung dieser Orbitale gegenüber dem d_{xy} -Orbital. Dieses ist normalerweise das energetisch niedrigste. Lediglich durch starkes *ruffling** des Porphyrin-Systems kommt es zu einer Wechselwirkung mit den π -symmetrischen Orbitalen des Makrozyklus, sodass die relative energetische Lage zu den d_{xz} , d_{yz} -Orbitalen umgekehrt werden kann (Abbildung 71).

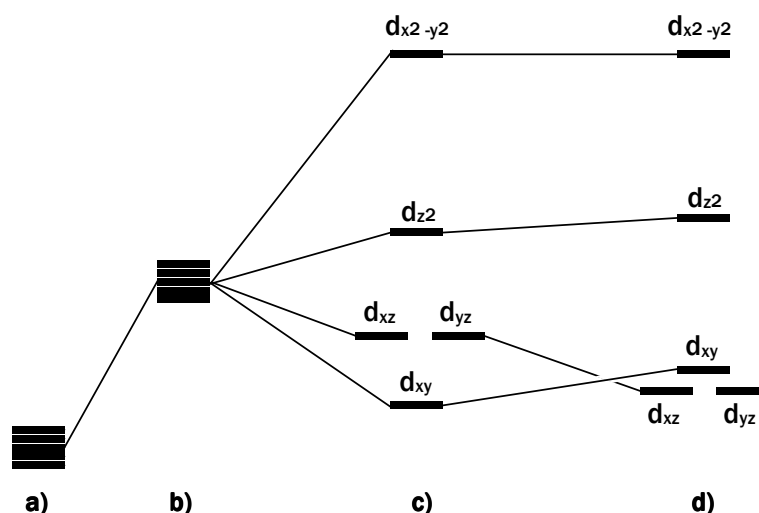


Abbildung 71: Relative Energien der d-Orbitale des Zentralmetalls a) ohne Ligandenfeld, b) im kugelsymmetrischen Ligandenfeld, c) im Feld eines Axialliganden und eines planaren Porphyrinrings d) im Feld eines Axialliganden und eines *ruffled* Porphyrinrings (nach [11e])

Für die in diesem Kapitel beschriebenen Oxa- und Thiocorrol-Komplexe, die mit nahezu planaren Tetrapyrrol-Liganden vorliegen, sollte die in Abbildung 71c) gezeigte Aufspaltung übertragbar sein. Die offenkettigen Derivate werden hingegen besser als trigonal bipyramidale Systeme bezeichnet, wobei sich zwei gegenüberliegende Stickstoffatome in axialer Position befinden und die beiden anderen zusammen mit dem fünften Liganden die trigonale Ebene bilden (Abbildung 72).

* Als *ruffling* wird in der Porphyrin-Literatur eine Verzerrung des Makrozyklus bezeichnet, in der die Pyrrolringe um ihre Metall-Stickstoff-Achse gegeneinander verdreht sind.

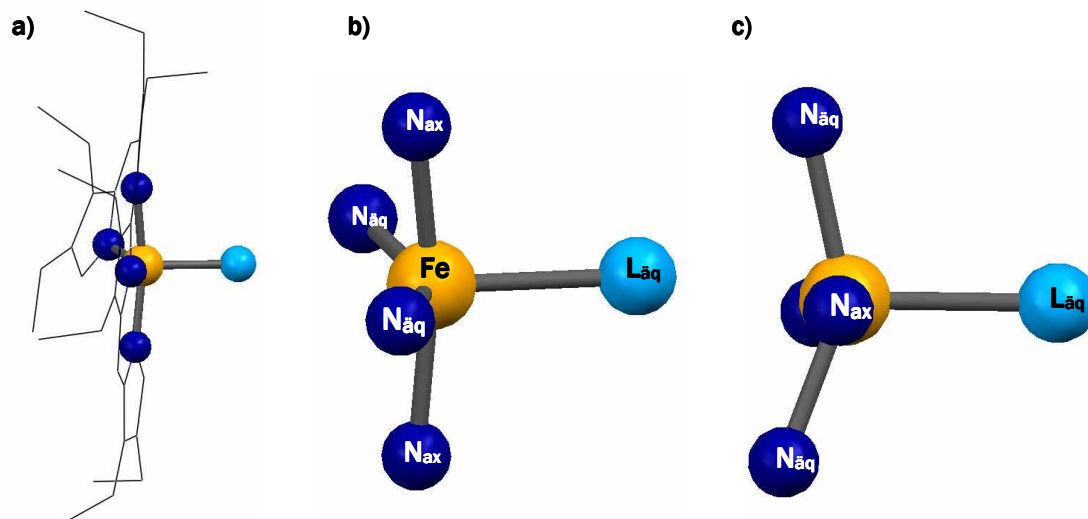


Abbildung 72: Koordinationssphäre des Eisenatoms in der Darstellung als trigonale Bipyramide a) im Molekül b) mit Blickrichtung entlang der trigonalen Ebene und c) mit Blick entlang der z-Achse. N_{ax} bezeichnet die axialen, $N_{äq}$ die äquatorialen Stickstoffatome, $L_{äq}$ den fünften Liganden.

Für eine solche Aufstellung des Koordinatensystems muss die relative energetische Lage der d-Orbitale des Eisens anders beschrieben werden. Aufgrund der Überlappung mit den zwei axialen Stickstoff-Liganden wird das d_{z^2} -Orbital zum energetisch höchsten d-Orbital. Darauf folgen die beiden in der x-y-Ebene liegenden Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy} , die beide ähnlich gut mit den Liganden in der trigonalen Ebene wechselwirken können. Als energetisch niedrigste Orbitale sind die d_{π} -Orbitale anzunehmen (Abbildung 73).

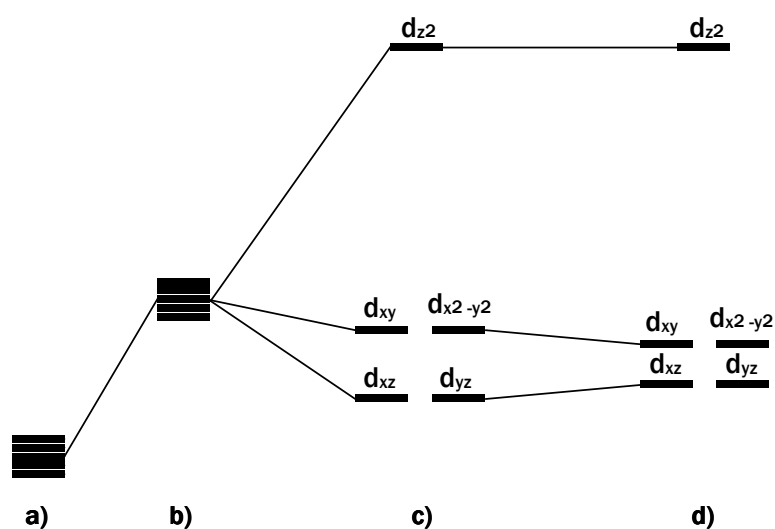


Abbildung 73: Relative Energien der d-Orbitale des Zentralmetalls a) ohne Ligandenfeld, b) im kugelsymmetrischen Ligandenfeld, c) im idealen trigonal bipyramidalen Feld d) im näherungsweise trigonal bipyramidalen Ligandenfeld eines fünffach koordinierten Bidipyrin-Komplexes (nach [78]).

Diese werden zwar durch π -Wechselwirkungen mit dem pyrrolischen Ligandensystem angehoben, jedoch sollte dieser Effekt aufgrund der Verzerrung des Systems geringer sein als bei den Porphyrinen oder den hier ebenfalls diskutierten Oxa- und Thiacorrolen.

Um einen näheren Einblick in die Elektronenstruktur dieser Komplexe zu erhalten und gegebenenfalls die beschriebene Orbitalabfolge auch experimentell untermauern zu können, wurden verschiedene Analysen durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

NMR-Spektroskopie

Vergleicht man zunächst die offenkettigen Spezies OEBDPFeN₃ (**50**), OEBDPFeNCO, (**51**) OEBDPFeNCS (**52**) und OEBDPFeNCS₂ (**53**), so erkennt man zwei klare Trends. Innerhalb der Reihe werden die Signale immer stärker zu tiefem Feld verschoben. Dabei nimmt außerdem die Linienbreite deutlich zu, sodass von der Thiocyanat-Spezies **52** nur ein sehr schlecht aufgelöstes ¹H-COSY-Spektrum und von dem Selenocyanat-Komplex **53** kein 2D-NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte (Abbildung 74).

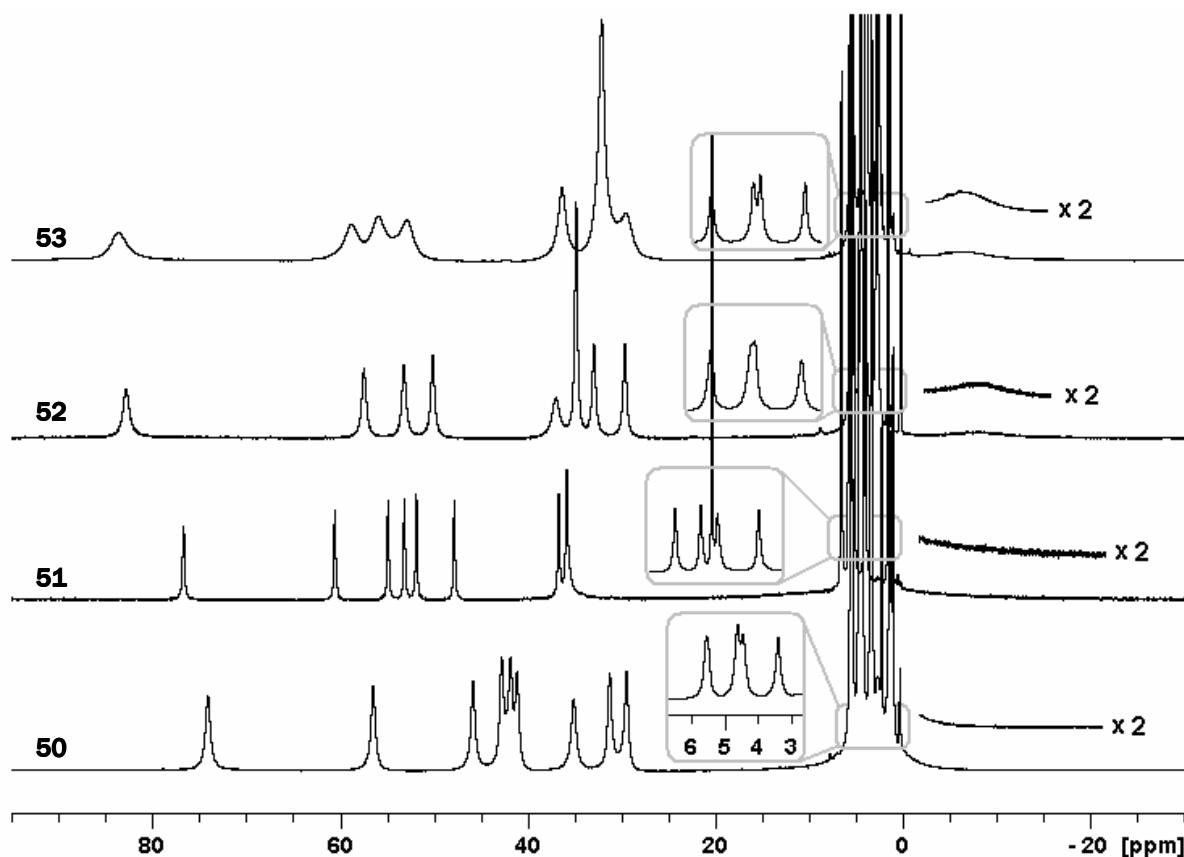


Abbildung 74: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von OEBDPFeNCS₂ (**53**), OEBDPFeNCS (**52**), OEBDPFeNCO (**51**) und OEBDPFeN₃ (**50**) (400 MHz, CD₂Cl₂, RT). Die Ausschnitte zeigen Verkleinerungen des Bereichs von 2-7 ppm bzw. Vergrößerungen des Hochfeldbereichs.

Auffällig ist, dass die chemische Verschiebung der Signale der *meso*-Protonen in allen Spektren praktisch konstant ist. Im Spektrum der Cyanato-Verbindung **51** ist das Signal überlagert von dem einer Methylengruppe, kann jedoch anhand des relativen Integrals eindeutig zugeordnet

werden. In den anderen Fällen erfolgt die Zuordnung anhand der ^1H -COSY-Spektren sowie der Linienbreite, wie bereits in Kapitel II.2 ausführlich diskutiert. Da für die Selenocyanat-Verbindung **53** kein ^1H -COSY-Spektrum vorliegt und die Linienbreite für alle Signale sehr groß ist, kann eine Zuordnung lediglich durch Analogieschlüsse zu dem Thiocyanat-Komplex **52** erfolgen.

Die zunehmende Linienbreite innerhalb der homologen Reihe kann mithilfe der eingangs erläuterten Ligandenfeldaufspaltung interpretiert werden. Wie bereits für die analogen Mangan-Komplexe **47-49** gezeigt, zeichnen sich die hier untersuchten Pseudohalogenid-Liganden durch ihre Neigung zur Ausbildung von Metall-Ligand-Rückbindungen aus. Diese steigt innerhalb der homologen Reihe, sodass für den Selenocyanat-Komplex **53** am meisten Elektronendichte vom Metall abgezogen wird. Dieser Effekt begünstigt wiederum die Wechselwirkung der d_{π} -Orbitale mit donierenden π -symmetrischen Orbitalen des Bidipyrin-Liganden. Durch diese Interaktion wird Elektronendichte vom Tetrapyrrol auf das Eisen übertragen und so Spindichte am Bidipyrin erzeugt. Dadurch nimmt zum einen die chemische Verschiebung, in viel erheblicherem Ausmaß jedoch die Linienbreite im ^1H -NMR-Spektrum der höheren Homologen zu.

Die Signale der α -Protonen folgen innerhalb der Reihe keinem klaren Trend und können in der Cyanato- **51** und Azido-Verbindung **50** nicht detektiert werden. Eine mögliche Erklärung dafür ist eine sehr große Linienbreite, die evtl. kombiniert ist mit einer Überlagerung der Signale der Methylprotonen. Dies wurde bereits für den OEBDPFeCl-Komplex **25** gezeigt (siehe Kapitel 2.1.2). In den anderen Fällen erkennt man ein sehr stark verbreitertes Signal im Hochfeldbereich, das den α -Protonen zugeordnet werden kann.

In Abbildung 75 sind die Spektren der makrozyklischen Verbindungen dargestellt. Man erkennt darin, dass nur noch neun Signale außerhalb des Bereichs von 0 bis 10 ppm erscheinen und dass diese alle tieffeldverschoben sind. Die stark verbreiterten Signale im Hochfeldbereich sind wie erwartet in keinem der drei Spektren zu finden und bestätigen deren Identifikation als α -Protonen-Signale. In Kapitel 2.3.2 wird näher auf diese Zuordnung eingegangen. Die ^1H -NMR-Spektren der zyklischen Verbindungen unterscheiden sich insbesondere dadurch von denen der offenkettigen Komplexe, als dass die Signale im Hochfeldbereich deutlich weiter aufspreizen. Die Signale der Oxacorrole **54** und **56** sind dabei etwas stärker, die Signale des Thiacorrol-Komplexes **55** etwas weniger stark verschoben als die der entsprechenden offenkettigen Verbindungen. Zudem führt die Linienbreite dazu, dass auch in diesem Fall keine ^1H -COSY-Spektren aufgenommen werden konnten.

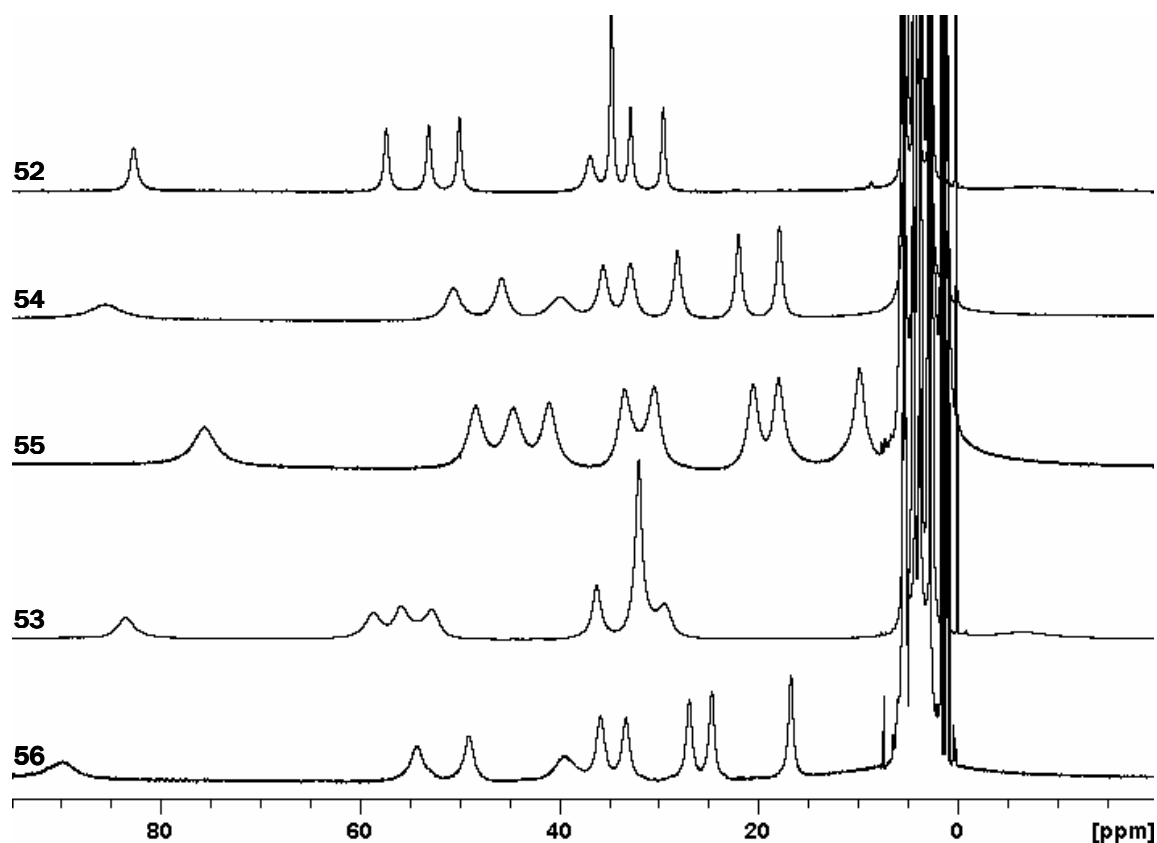


Abbildung 75: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von OEBDPFeNCS (**52**), OEOCorFeNCS (**54**), OESCorFeNCS (**55**) sowie OEBDPFeNCSe (**53**) und OEOCorFeNCSe (**56**) (400 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

SQUID-Magnetometrie

Wie die Halogenido-Eisen(III)-Komplexe weisen auch die Analoga mit Pseudohalogen-Liganden in axialer Position bei Temperaturerhöhung im Festkörper einen Spinwechsel von $S = 3/2$ nach $S = 5/2$ auf. Dieser ist speziell bei OEBDPFeN₃ (**50**) und OEBDPFeNCO (**51**) noch deutlicher ausgeprägt als bei den Halogenverbindungen und kann der $\chi_{\text{mol}}T/T$ -Kurve in Abbildung 76 entnommen werden. Der angeregte high spin-Zustand scheint demzufolge bei **50** und **51** schneller und vollständiger besetzt zu werden. Dieser Effekt ist bei den höheren Homologen OEBDPFeNCS (**52**) und OEBDPFeNCSe (**53**) schwächer ausgeprägt. Der Einfluss des Axialliganden ist speziell für diese Verbindungsklasse interessant, da die Pseudohalogenide unterschiedlich starke Metall-Ligand-Rückbindungen ausbilden. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, ist die Rückbindung in den höheren Homologen stärker. Da an dieser Bindung die Metall d_{π^-} und die Liganden π_{CN}^* -Orbitale beteiligt sind, werden erstere bei stärkerer Rückbindung stabilisiert, letztere energetisch angehoben. Eine Besetzung der d_{π^-} -Orbitale wird demzufolge durch die Rückbindung begünstigt.

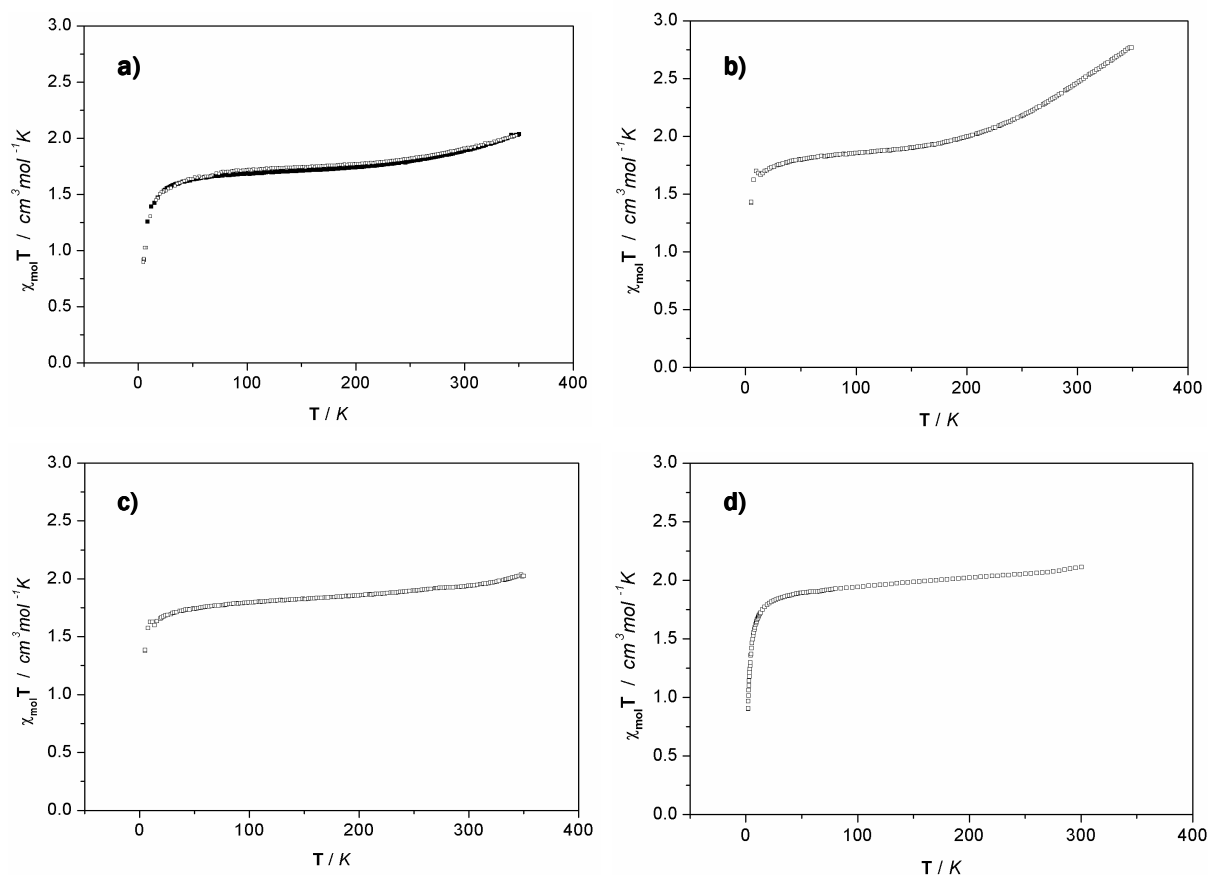


Abbildung 76: SQUID-Messungen der Verbindungen a) OEBDPFeN₃ (**50**), b) OEBDPFeNCO (**51**), c) OEBDPFeNCS (**52**), d) OEBDPFeNCSe (**53**) in der Auftragung $\chi_{\text{mol}}T / T$.

In der Einleitung dieses Kapitels wurde bereits dargelegt, dass für die hier untersuchten fünffach koordinierten verzerrt trigonal bipyramidalen Komplexe die d_{z^2} -Orbitale energetisch am höchsten und die d_{π} -Orbitale energetisch am niedrigsten zu liegen kommen. Für den Übergang von high spin zu intermediate spin wird demzufolge ein Elektron aus dem d_{z^2} -Orbital auf die d_{π} -Orbitale übertragen. Je niedriger diese liegen, bzw. je weiter der high spin-Zustand energetisch entfernt liegt, desto geringer sollte die thermische Population des Zustands höherer Multiplizität sein. Diese Erwartungen können anhand der SQUID-Daten sehr anschaulich belegt werden.*

Von den zyklischen Verbindungen konnte bis zu diesem Zeitpunkt lediglich der Thiacorrol-Komplex **55** magnetochemisch untersucht werden. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben wird, sind die Halogenido-Komplexe der Komplexfragmente OEOCorFe(III) und OESCorFe(III) in Bezug auf ihre elektronischen Eigenschaften sehr ähnlich, sodass für die hier untersuchten Pseudohalogenide

* Eine alternative Interpretation des schnelleren Übergangs von intermediate spin- zu high spin-Zustand liefert grundsätzlich auch das Domänen-Modell.^[1] Dieses basiert auf der Annahme, dass die high spin- und intermediate spin-Moleküle nicht wahllos über die Probe verteilt sind, sondern sich zu Domänen gleichen Spins zusammenschließen. Mit steigender Anzahl an Molekülen pro Domäne wird der Übergang von i.s. nach h.s. immer steiler. Eine solche Interpretation der gezeigten Ergebnisse ist also prinzipiell möglich, für die hier beschriebene Serie jedoch unbegründet.

ein analoges Verhalten angenommen werden kann. Abbildung 77 zeigt die Ergebnisse der SQUID-Messung von OESCorFeNCS (**55**) in zwei unterschiedlichen Auftragungen.

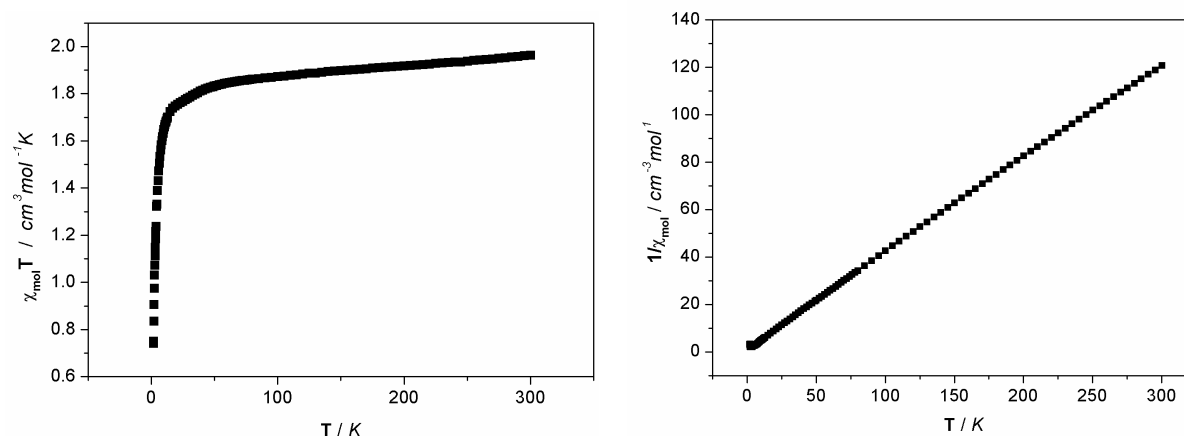


Abbildung 77: SQUID-Kurven der Verbindung SCorFeNCS (**55**) in verschiedenen Auftragungen.

In der linken Darstellung erkennt man, dass die Kurve im Vergleich zu der der offenkettigen Verbindungen nur einen geringen Anstieg aufweist. Auch in der Auftragung der inversen molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur wird deutlich, dass die Abweichung vom klassischen Curie-Verhalten im beobachteten Temperaturbereich vernachlässigbar gering ist. Der ermittelte Wert für μ_{eff} von $3.90 \mu_{\text{B}}$ bestätigt einen intermediate spin-Grundzustand für diese Verbindung ohne nennenswerten high spin-Anteil. Aus den bereits genannten Gründen und aus der Tatsache heraus, dass die Eisen-Stickstoff-Bindungslängen, welche als entscheidende Faktoren für den Spinzustand porphyrinoider Systeme angesehen werden, in den Oxacorrol-Verbindungen **54** und **56** noch kürzer als in dem hier untersuchten Thiacorrol-Komplex **55** sein sollten, kann man für diese Systeme ebenfalls annehmen, dass das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital im Grundzustand nicht populierte ist.

EPR-Spektroskopie

Die Aufnahme von EPR-Spektren gestaltete sich für die in diesem Kapitel beschriebene Verbindungsklasse äußerst schwierig. So neigen alle Verbindungen in dem normalerweise verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan zur Kristallisation, fallen aufgrund der schlechten Löslichkeit bei tiefen Temperaturen aus, oder aber das Lösungsmittel selbst kristallisiert. Versuche, diese Probleme durch Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittelgemische zu umgehen, scheiterten an der geringen Löslichkeit der Verbindungen bei Zugabe anderer Lösemittel oder an der Reaktivität, die sich beispielsweise in Form von Zersetzung in Mischungen aus Chloroform und Dichlormethan zeigte. So konnte trotz zahlreicher Versuche kein interpretierbares Spektrum der Thiacorrol-Verbindung **55** erhalten werden (ein Beispiel für ein typisches Spektrum zeigt Abbildung 78).

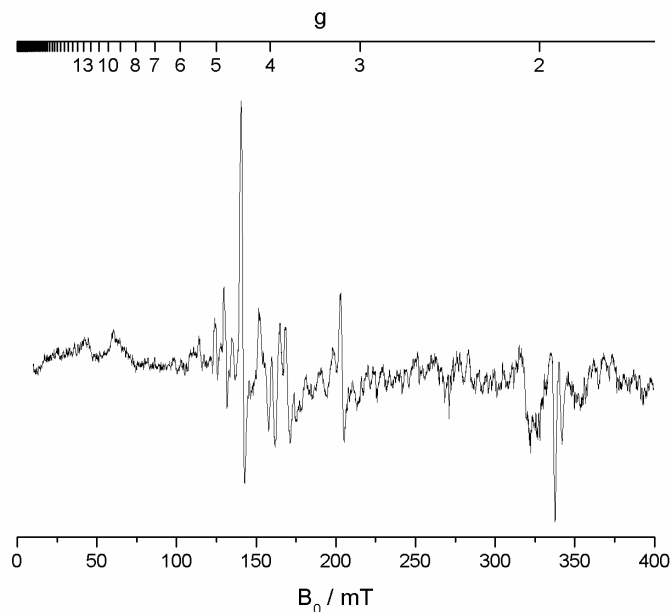


Abbildung 78: Beispiel für das EPR-Spektrum einer vermutlich kristallisierten Lösung von SCorFeNCS (**55**) (CH_2Cl_2 , 9.2238 GHz, 4K).

Die Interpretation der EPR-Spektren der anderen Verbindungen wird dadurch erschwert, dass für wiederholte Messungen der gleichen Probe unterschiedliche Spektren erhalten wurden. So sind speziell für den OEBDPFeNCS-Komplex (**52**) und für OEBDPFeNCSe (**53**) bei jeder Messung unterschiedlich große Anteile einer low spin-Spezies im Spektrum zu erkennen (Abbildung 79). Da sich die relativen Intensitäten von Haupt- und Nebensignal nicht durch Temperaturerhöhung, sondern ausschließlich durch Auftauen und erneutes Einfrieren oder aber durch Zugabe anderer Lösungsmittel verändern lassen, und zudem mit keiner anderen spektroskopischen Methode zwei unterschiedliche Spezies detektiert werden konnten, ist anzunehmen, dass die low spin-Verbindung erst beim Einfrieren der Probe entsteht.

In Abbildung 79 sind zwei der Spektren von OEBDPFeNCS (**52**) und OEBDPFeNCSe (**53**) abgebildet. In beiden Spektren erkennt man das dominante rhombische Signal der offenkettigen Verbindung. Die g-Werte von 6.89, 4.75 und 1.92 (**52**) bzw. 6.80, 5.15 und 1.96 (**53**) belegen den high spin-Grundzustand der Verbindungen in Lösung. Neben dem Hauptsignal ist in beiden Spektren ein zusätzliches Signal zu erkennen, was einer low spin-Spezies zuzuordnen ist (Tabelle 21).

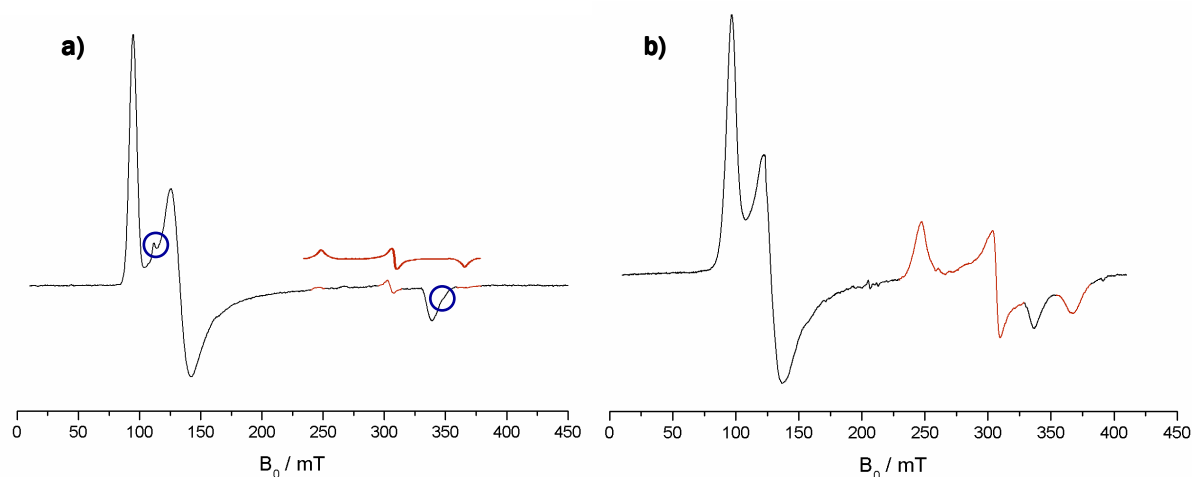


Abbildung 79: EPR-Spektren von a) OEBDPFeNCS (**52**, CH_2Cl_2 , 9.2195 GHz, 4 K) und b) OEBDPFeNCSe (**53**, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 1.2/1, 9.2251 GHz, 4 K). Die Signale der low spin-Spezies sind rot unterlegt. Signale einer möglichen dritten (vierfach koordinierten) Verbindung sind blau umrandet.

Wie bereits eingangs erwähnt, war es nicht möglich, die Messbedingungen so zu gestalten, dass ausschließlich die Signale einer Verbindung im Spektrum zu sehen sind. Da Verunreinigungen anhand anderer spektroskopischer Methoden ausgeschlossen werden können, muss das low spin-Signal von dem bei tiefen Temperaturen in irgendeiner Weise veränderten Komplex herrühren. So ist prinzipiell ein temperaturabhängiger Spinübergang denkbar, erscheint jedoch eher unwahrscheinlich, da für temperaturabhängige Messungen der gleichen Probe kein einfacher Zusammenhang zwischen Messtemperatur und relativer Intensität des low spin-Signals zu erkennen ist. Eine weitere mögliche Ursachen für das Auftreten zweier bzw. dreier Signale wäre ein schneller Austausch des Liganden unter Bildung von vierfach und sechsfach koordinierten Intermediaten. Dies sollte zu einem von drei Verbindungen (vierfach, fünffach und sechsfach koordiniert) erzeugten, überlagerten Spektrum führen, wie dies in Abbildung 79a angedeutet ist. Diese Möglichkeit ist jedoch aufgrund der starken Bindung zum Axialliganden ebenfalls als wenig wahrscheinlich zu bewerten. Die Bildung eines sechsfach koordinierten (*l.s.*) Komplexes konnte zudem durch Zugabe eines Überschusses an Thio- bzw. Selenocyanat zu der Lösung nicht gezielt herbeigeführt werden. Eine prinzipiell vorstellbare dritte Alternative wäre die Koordination des Axialliganden über sowohl das Stickstoff- als auch das Chalkogen-Ende. Diese Möglichkeit ist jedoch nach dem HSAB-Prinzip sehr unwahrscheinlich. Zudem würde man für diesen Fall deutliche Unterschiede zwischen den Spektren des OEBDPFeNCS- (**52**) und des OEBDPFeNCSe-Komplexes (**53**) erwarten, da letzterer noch schlechter über das Chalkogen-Ende binden sollte. Zuletzt könnte auch Aggregation eine Rolle spielen, wobei diese ohne Kopplung der zusammengelagerten Moleküle auftreten müsste, da andernfalls deutlich kompliziertere bzw. gar keine Spektren zu erwarten sind. Eine abschließende Interpretation ist jedoch an dieser Stelle nicht möglich.

Abbildung 80 zeigt exemplarisch für **50** und **51** das Spektrum des Cyanat-Komplexes **51**.

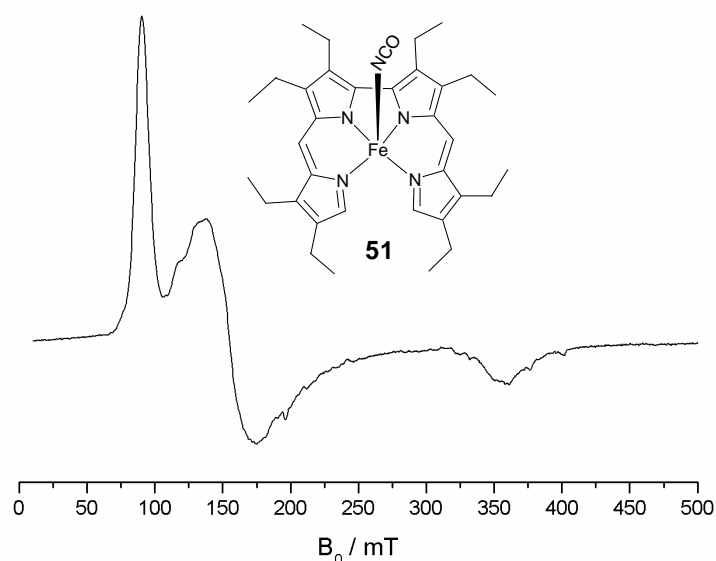


Abbildung 80: EPR-Spektrum von OEBDPFeNCO (**51**, CH₂Cl₂, 9.2249 GHz, 4 K). Die Feinstruktur ist vermutlich auf Kristallisation des Lösungsmittels zurückzuführen.

Beide Verbindungen erzeugen rhombische Spektren, deren *g*-Werte typisch für porphyrinoide high spin-Eisen(III)-Komplexe sind (Tabelle 21). Die Rhombizität ist dabei für den Azido-Komplex **50** etwas größer als für die Cyanato-Verbindung **51**.

Tabelle 21: *g*-Werte der offenkettigen Pseudohalogenido-Komplexe **50-53**. Für die beiden höheren Homologen sind die Werte aus zwei verschiedenen Spektren angegeben, in denen neben den Signalen der Verbindung noch zusätzliche Signale einer low spin-Spezies sichtbar sind.

	OEBDPFeN ₃ (50)	OEBDPFeNCO (51)	OEBDPFeNCS (52)	OEBDPFeNCSe (53)
<i>g</i> ₁	7.75	7.51	6.89, 6.94	6.80, 6.82
<i>g</i> ₂	3.83	4.33	4.75, 4.95	5.15, 5.14
<i>g</i> ₃	1.95	1.87	1.92, 1.94	1.96, 1.95
<i>g</i> ₁ '	-	-	2.66, 2.69	2.66, 2.67
<i>g</i> ₂ '	-	-	2.15, 2.16	2.15, 2.15
<i>g</i> ₃ '	-	-	1.80, 1.81	1.79, 1.80

Die Spektren der Oxacorrol-Komplexe unterscheiden sich grundlegend von denen der offenkettigen Derivate, sind aber untereinander sehr ähnlich. Exemplarisch für die beiden Oxacorrol-Derivate **54** und **56** soll deshalb kurz das Spektrum von OEOPCorFeNCS (**54**) erläutert werden.

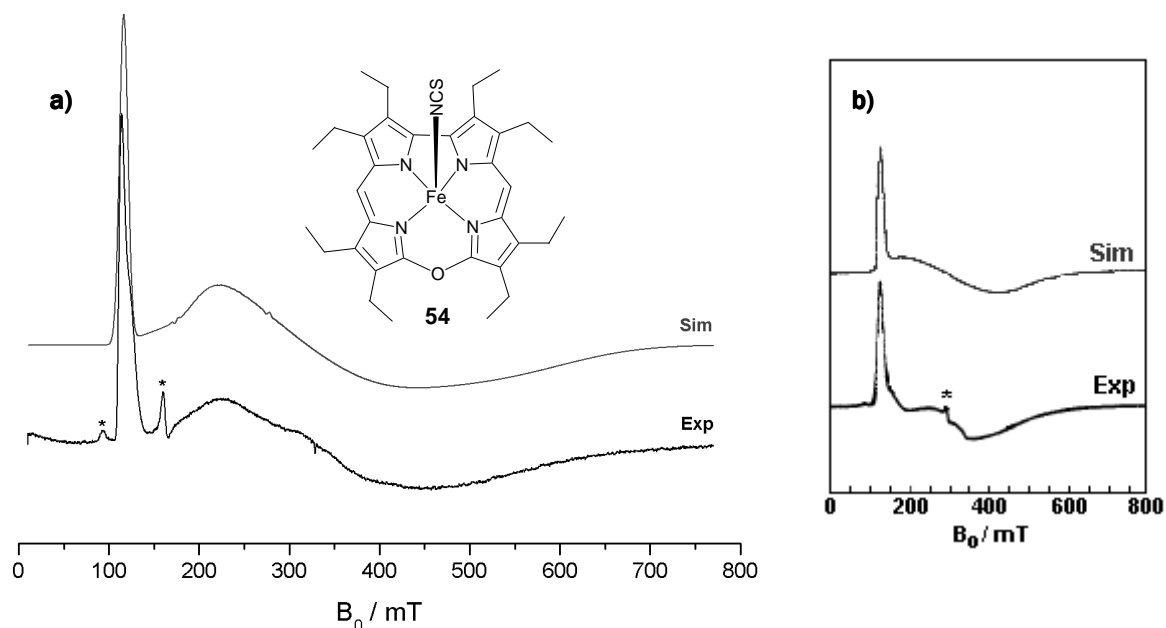


Abbildung 81: a) EPR-Spektrum von OEOPCorFeNCS (**54**, oben) und Simulation (unten) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 1.2/1, 9.2266 GHz, 4 K) im Vergleich zu b) Literaturspektrum eines $S = 3/2$ -Systems mit starkem D - und g -strain.^[79a] Verunreinigungen sind mit * gekennzeichnet.

Besonders auffallend ist die extrem unterschiedliche Linienbreite der einzelnen g -Tensor-Komponenten. So ist das zu g_1 gehörende Signal auffallend scharf, die Linien von g_2 und g_3 hingegen so stark verbreitert, dass die Komponenten nicht voneinander separiert werden können. In der Literatur findet man solche Spektren u.a. für Quartett-Systeme mit sehr großem D - bzw. g -strain, welche durch starke Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit der zu untersuchenden Substanz entstehen können.^[79] In so stark verbreiterten Spektren können die g -Werte nur anhand von Simulationen abgeschätzt werden, wobei für eine zuverlässige Auswertung weitere magnetische Methoden herangezogen werden sollten. Für das Spektrum von OEOPCorFeNCS (**54**) wurden Simulationen durchgeführt, die das gemessene Spektrum adäquat wiedergeben. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 22 aufgelistet.

Tabelle 22: Parameter der EPR-Simulation des Spektrums von OEOPCorFeNCS (**54**) für $S = 3/2$.

$g_1(\text{real})$	$g_2(\text{real})$	$g_3(\text{real})$	D	E	E/D	$D\text{-strain}$	$g_1\text{-strain}$	$g_2\text{-strain}$	$g_3\text{-strain}$
1.8885	2.0755	1.6165	6.029	1.990	0.33	104652	0.00004	0.00009	0.00007

Aus der Simulation lässt sich zudem ein intermediate spin-Grundzustand ableiten, da ausschließlich bei Vorgabe einer Spinmultiplizität von vier zufriedenstellende Ergebnisse erhalten werden.

IR-Spektroskopie

Neben der Möglichkeit, mittels IR-Spektroskopie den Koordinationsmodus eines mehrzähligen Liganden zu bestimmen (s. Kapitel 2.2.1), können mit dieser Methode die elektronischen Eigenschaften der entsprechenden Komplexe indirekt untersucht werden.^[80-82] So kann die genaue Bandenlage Auskunft über den Spinzustand des koordinierten Metalls geben.^[11b] Speziell die Unterscheidung zwischen high spin- und low spin-Konfiguration wird sehr einfach, wenn entsprechende Referenzsysteme bekannten Spinzustands existieren. Da die hier untersuchten offenkettigen Verbindungen wie eingangs beschrieben eine von den Porphyrinen deutlich verschiedene Koordinationssphäre aufweisen, kann diese Verbindungsklasse offensichtlich nicht zum Vergleich herangezogen werden. Es sollte jedoch prinzipiell möglich sein, für die hier untersuchten Komplexe mittels IR-Spektroskopie einen näheren Einblick in die Elektronenstruktur zu erhalten. Die dazu notwendigen Überlegungen sollen an dieser Stelle kurz erläutert werden.

Im Fall von Eisen(III)-Komplexen sind in der high spin-Konfiguration alle d-Orbitale halbbesetzt. Die Koordination der Liganden erfolgt durch σ -Hinbindung über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome. Durch die Metall-Ligand-Rückbindung in das antibindende π^* -Orbital des Pseudohalogenid-Liganden wird die $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ -Schwingungsbande zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Abhängig von der Besetzung des beteiligten d_{π} -Orbitals ist die Rückbindung stärker oder schwächer und damit verbunden die Frequenz der N-C-Valenzschwingung niedriger oder höher. Durch den Vergleich von IR-Spektren im Festkörper und in Lösung sollte versucht werden, den Übergang von intermediate spin zu high spin sichtbar zu machen.

Anhand der EPR- und SQUID-Daten kann man davon ausgehen, dass ein Spinwechsel lediglich bei den offenkettigen Derivaten in merklichem Ausmaß stattfindet. Die entsprechenden Oxacorrol-Komplexe, die ein sehr viel rigideres Ligandensystem besitzen, befinden sich unabhängig von der Präparation im intermediate spin-Zustand. Durch den Vergleich der IR-Spektren der Bidipyrin-Komplexe mit denen der Oxacorrol-Komplexe in Lösung wie im Festkörper sollte es demnach möglich sein, Verschiebungen der N-C-Bande durch die polare Lösungsumgebung von Frequenzänderungen durch Spinwechsel zu unterscheiden.* Aus diesem Grund wurden neben den IR-spektroskopischen Untersuchungen der Proben im Festkörper zusätzlich Analysen der Lösungen von OEBDPFeNCS (**52**), OEBDPFeNCSe (**53**), OEOPeFeNCS (**54**) und OEOPeFeNCSe (**56**) durchgeführt. Diese Systeme sollten alle einen Fe-NCX-Bindungswinkel nahe 180° aufweisen, welcher für eine effektive Rückbindung notwendig ist. Von den offenkettigen Derivaten konnten keine Kristallstrukturen erhalten werden, jedoch kann dafür eine ähnliche Bindungssituation wie in den analogen Mangan-

* Die in den EPR-Spektren auftretenden low spin-Signale sind an dieser Stelle irrelevant, da sie offensichtlich nur bei sehr tiefen Temperaturen entstehen.

Verbindungen angenommen werden, welche in Kapitel 2.2.1 beschrieben sind. Von den makrozyklischen Komplexen wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt, die eine lineare Koordination bestätigen.

Abbildung 82 zeigt die erhaltenen IR-Spektren von OEBDPFeNCS (**52**), OEBDPFeNCSe (**53**), OEOPCorFeNCS (**54**) und OEOPCorFeNCSe (**56**) im Vergleich (um sicherzustellen, dass in KBr kein Austausch des Axialliganden stattfindet, wurden zudem Spektren in Nujol aufgenommen, die die ermittelten Werte bestätigen, s. Tabelle 23).

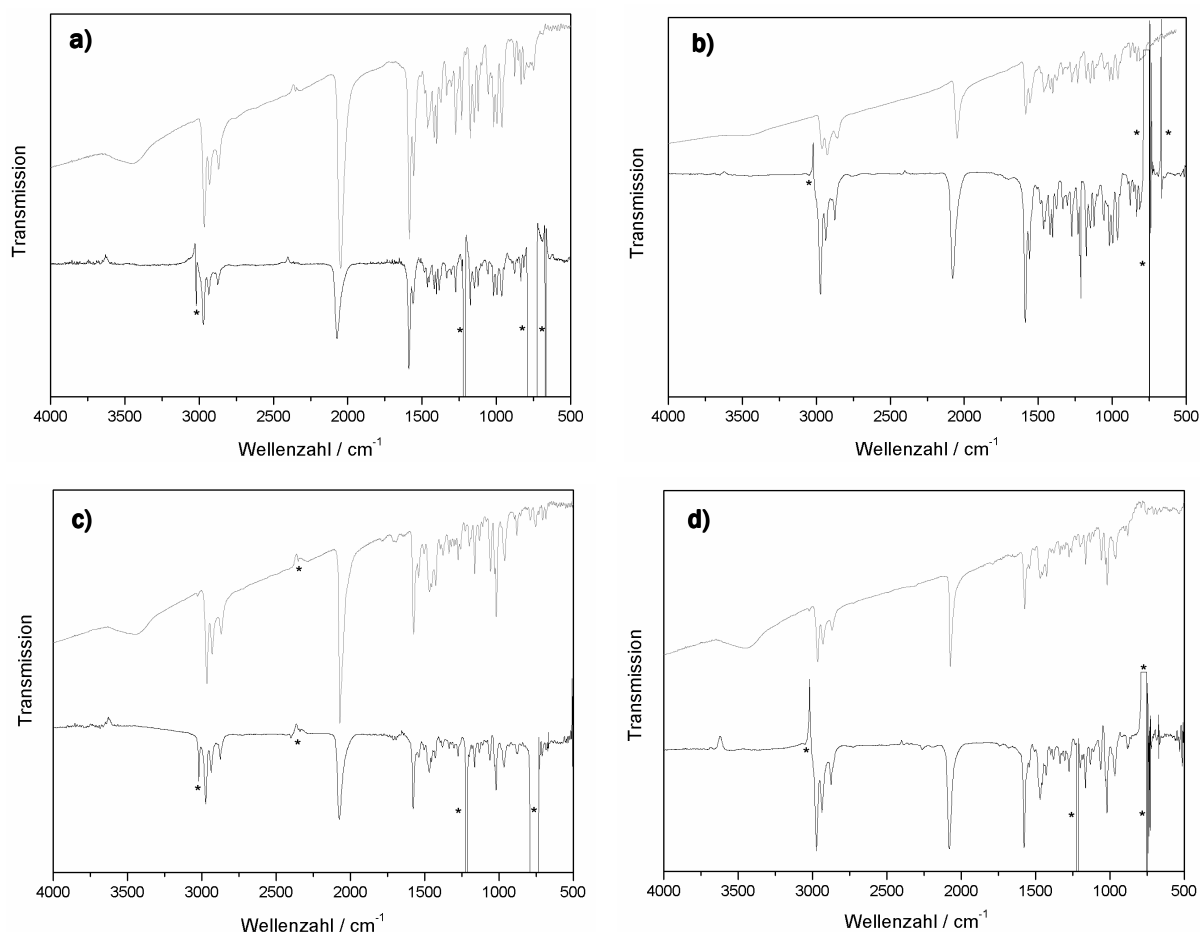


Abbildung 82: IR-Spektren der Verbindungen a) OEBDPFeNCS (**52**), b) OEBDPFeNCSe (**53**), c) OEOPCorFeNCS (**54**) und d) OEOPCorFeNCSe (**56**) als KBr-Pressling (oben) und in CHCl_3 -Lösung (unten). Die mit * gekennzeichneten Signale sind auf CO_2 bzw. Artefakte bei der Subtraktion des Lösungsmittelspektrums zurückzuführen.

Man erkennt, dass sich bei den offenkettigen Derivaten die $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ -Bande für die Lösungsspektren im Vergleich zu den Messungen im Festkörper zu höheren Wellenzahlen, d.h. größeren Frequenzen hin verschiebt. Dabei beträgt die Änderung für den OEBDPFeNCS-Komplex (**52**) 26 cm^{-1} , für die offenkettige NCSe-Verbindung **53** 30 cm^{-1} . Die relative Verschiebung bei den Oxacorrol-Analoga fällt hingegen deutlich geringer aus. So verschiebt sich die CN-Bande im Spektrum von OEOPCorFeNCS (**54**) um 5 cm^{-1} , in jenem von OEOPCorFeNCSe (**56**) um 6 cm^{-1} .

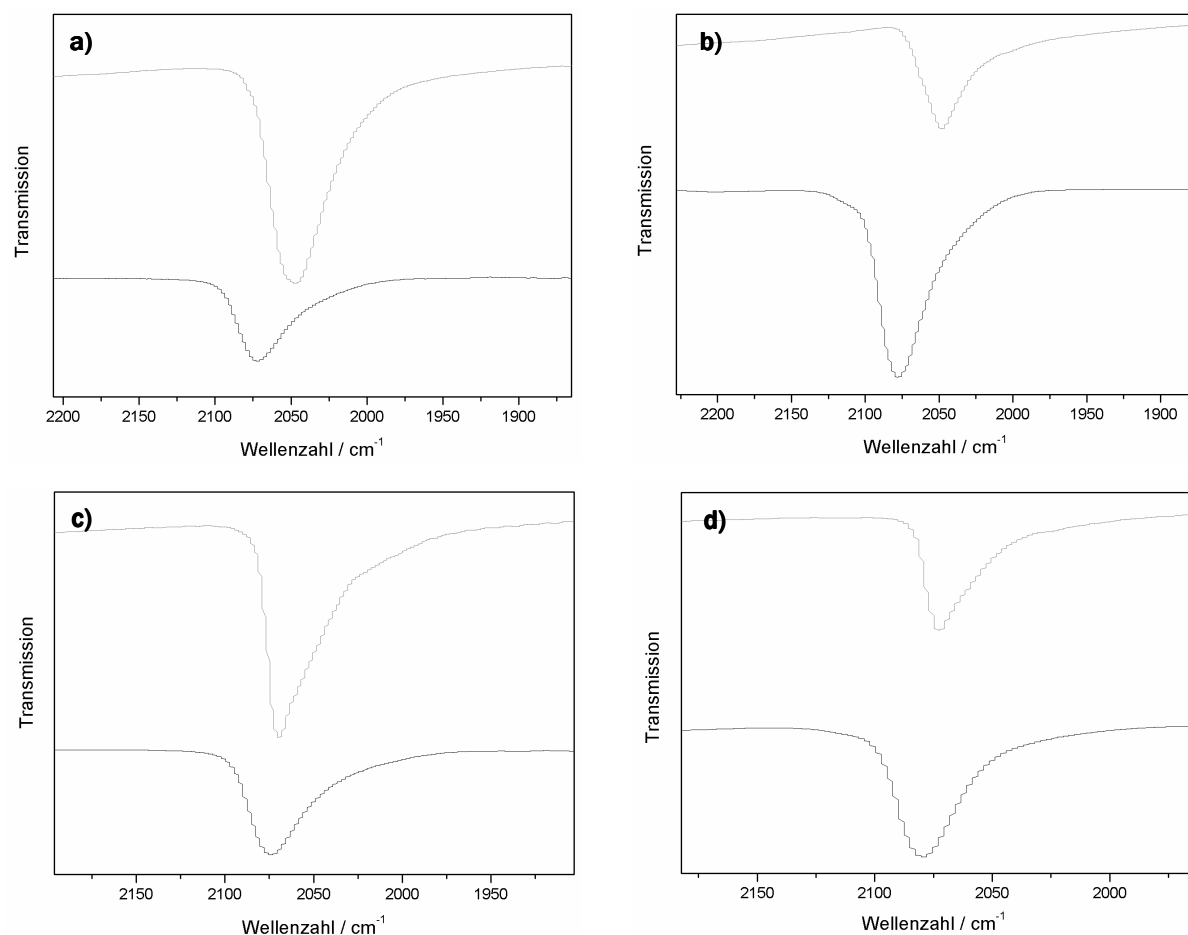


Abbildung 83: Ausschnitt aus den IR-Spektren von a) **52**, b) **53**, c) **54**, d) **56** gemessen als KBr-Pressling (oben) und in CHCl_3 (unten).

Dieser Befund kann mit Vorsicht interpretiert werden. Die offenkettigen Verbindungen weisen abhängig von der Probenpräparation einen unterschiedlichen Spinzustand auf. Die Oxacorrol-Derivate hingegen besitzen davon unabhängig einen Grundzustand von $S = 3/2$. Bei den offenkettigen Komplexen im high spin-Zustand (d.h. in Lösung) sind die d_π -Orbitale jeweils einfach besetzt. Eine Rückbindung in die beiden $\pi^*_{\text{C-N}}$ -Orbitale erfolgt demnach über jeweils ein Elektron. Im Festkörper weisen auch die offenkettigen Verbindungen einen Grundzustand von $S = 3/2$ auf. Da, wie bereits zu Beginn des Kapitels diskutiert, in trigonal bipyramidaler Umgebung die d_π -Orbitale die energetisch niedrigsten sein sollten, werden diese im intermediate spin-Zustand mit drei Elektronen besetzt (Abbildung 84a). Die Metall-Ligand-Rückbindung ausgehend von diesen Orbitalen sollte dementsprechend stärker sein als für den high spin-Fall, was wiederum eine niedrigere C-N-Schwingungsfrequenz zur Folge hat.

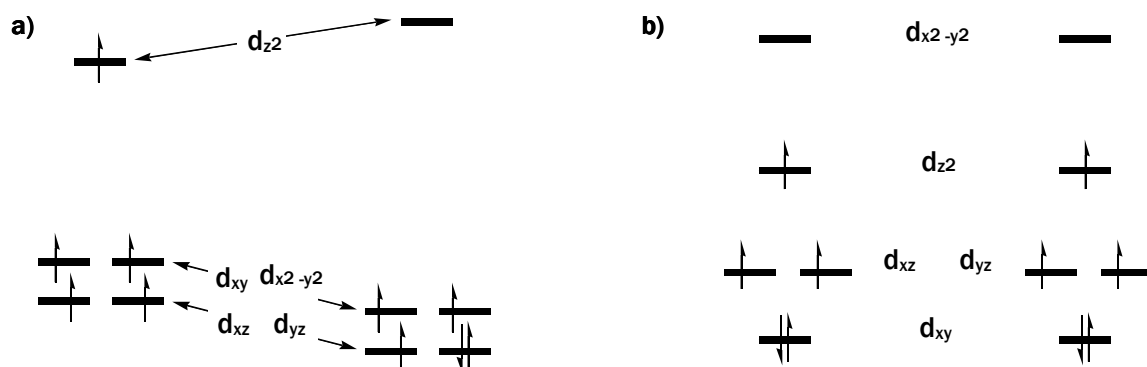


Abbildung 84: Schematische Darstellung der Ligandenfeldaufspaltung für a) OEBDPFeX und b) OEONFeX in Lösung (links) und im Festkörper (rechts).

Für die Oxacorrol-Komplexe hat die Probenzubereitung keinen Einfluss auf den Spinzustand und führt somit zu praktisch identischen C-N-Schwingungsfrequenzen in Lösung wie im Festkörper. Diese sind verhältnismäßig hoch und entsprechen ziemlich genau den Schwingungsfrequenzen der offenkettigen Komplexe im high spin-Zustand. Ursache dafür ist die veränderte Orbitalabfolge dieser makrozyklischen Komplexe. Analog den Porphyrinen sollte das d_{xy} -Orbital energetisch am niedrigsten liegen und somit im intermediate spin-Zustand doppelt besetzt sein. Dementsprechend sind die d_{π} -Orbitale in diesem Ligandenfeld auch für den intermediate spin-Fall nur mit zwei Elektronen besetzt (Abbildung 84b). Die C-N-Bindung sollte deshalb durch die Rückbindung in das π^* -Orbital in gleichem Maße geschwächt werden wie im trigonal-bipyramidalen Komplex im high spin-Zustand. In Tabelle 23 sind die Wellenzahlen der asymmetrischen C-N-Schwingung der verschiedenen Derivate in Abhängigkeit von der Probenpräparation aufgelistet.

Tabelle 23: IR-Banden / cm^{-1} der asymmetrischen C-N-Valenzschwingung für die unterschiedlichen Pseudohalogenido-Komplexe in Abhängigkeit von der Probenpräparation. Die Banden, die von Verbindungen mit gleicher Besetzung der d_{π} -Orbitale erzeugt werden, sind fett gedruckt. Die Beschriftung der Spalten ist aus Platzgründen auf die Liganden des zentralen Eisenatoms beschränkt

	BDPN ₃	BDPNCO	BDPNCS	OCorNCS	SCorNCS	BDPNCS _{Se}	OCorNCSe
KBr	2036	2187	2046	2069	2058	2048	2073
Nujol	-	-	2042	2067	-	2047	2071
CHCl ₃	-	2199	2072	2074	-	2078	2079

Auffallend ist weiterhin, dass sich die $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ -Bande des OEBDPFeNCO-Komplexes (**51**) nur um 12 cm^{-1} verschiebt. Dies steht in Einklang mit der Erwartung, dass der Axialligand stark abgewinkelt ist und die ML-Rückbindung deshalb (im Gegensatz zu den entsprechenden Thiocyanat- und Selenocyanat-Komplexen) nur eine der $d_{\pi}\text{-p}^*$ -Wechselwirkungen umfasst.

UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektren der behandelten Verbindungen lassen sich in zwei unterschiedliche Klassen einteilen: Die der offenkettigen und die der zyklischen Komplexe. Die erstgenannten Spektren weisen allesamt das typische Muster auf, wie es bereits für die Halogenido-Komplexe beschrieben wurde. Die Spektren sind um einige Nanometer gegeneinander verschoben, wobei der Abstand zwischen der Bande bei 800 nm und der *Soret*-Bande bei 400 nm innerhalb eines Spektrums gleich bleibt. Das Spektrum des OEBDPFeNCS-Komplexes (**52**) ist am weitesten blauverschoben, gefolgt von denen der Selenocyanato- **53**, Cyanato- **51** und Azido-Verbindung **50** (Abbildung 85).

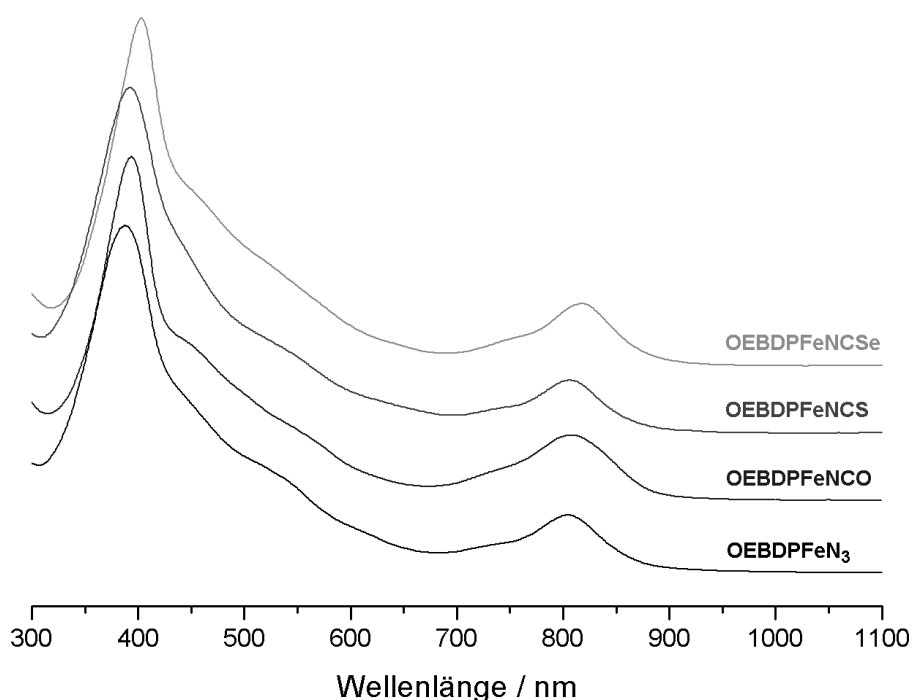


Abbildung 85: Elektronische Spektren der offenkettigen Pseudohalogenido-Komplexe OEBDPFeNCSe (**53**), OEBDPFeNCS (**52**), OEBDPFeNCO (**51**) und OEBDPFeN₃ (**50**) (CH₂Cl₂, RT).

Die Spektren der Oxacorrol-Verbindungen **54** und **56** und des Thiacorrol-Komplexes **55** sind untereinander sehr ähnlich, unterscheiden sich hingegen signifikant von denen der offenkettigen Verbindungen (Abbildung 86). Sie ähneln vielmehr denen der Corrphycene^[1, 83] und auch Porphyrine^[1c, 84], was nicht weiter überrascht, da es sich um planare, makrozyklische Verbindungen handelt, die über die Chalkogenbrücke ein aromatisches System bilden können. Die *Soret*-Bande der Verbindungen liegt mit 374, 387 und 377 für OEOCorFeNCS (**54**), OESCorFeNCS (**55**) und OEOCorFeNCSe (**56**) im Bereich der offenkettigen Verbindungen. Die Q-Banden sind hingegen zahlreicher und im Vergleich zu den azyklischen Komplexen stark blauverschoben. Zusätzlich sind sie intensiver als in den offenkettigen Verbindungen.

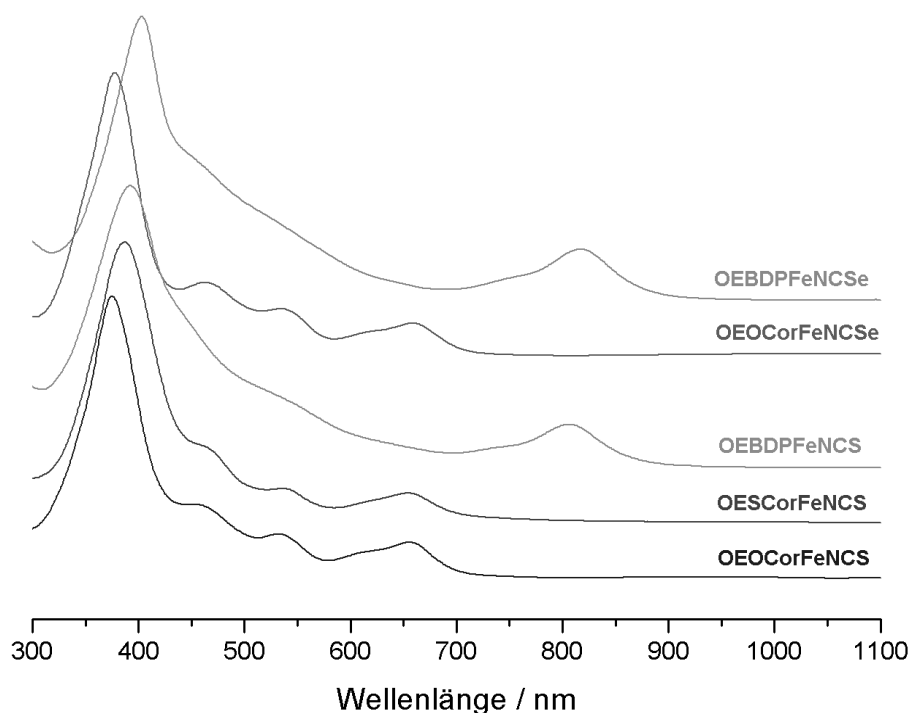


Abbildung 86: UV-Vis-Spektren von OEBDPFeNCS (**52**), OEBDPFeNCSe (**53**) und den makrozyklischen Zersetzungsprodukten OEOPCorFeNCS (**54**), OESCorFeNCS (**55**) und OEOPCorFeNCSe (**56**) der beiden Verbindungen (CH_2Cl_2 , RT).

Diese Kombination aus hypsochromer Verschiebung bei gleichzeitigem Intensitätsgewinn deutet daraufhin, dass das HOMO-1 weiter abgesenkt wird. Ein größerer Energieunterschied zwischen den gekoppelten Übergängen führt zu einer geringeren gegenseitigen Auslöschung und damit zu einem Intensitätsgewinn der Q-Banden. Gleichzeitig führt eine größere Aufspaltung zu energiereicheren Übergängen. Erwähnenswert an dieser Stelle ist, dass aufgrund der gleichzeitigen Veränderung des Liganden und damit einhergehend des Spinzustands die Verschiebung des Spektrums nicht eindeutig einem dieser beiden Effekte zugeordnet werden kann. Die Besetzung der d_π -Orbitale, welche einen Einfluss auf die relativen Energien der Grenzorbitale des pyrrolischen Liganden hat, ist jedoch in beiden Verbindungsklassen in Lösung gleich. Dementsprechend ist anzunehmen, dass der veränderte Spinzustand in diesem Fall eine untergeordnete Rolle spielt.*

* Eine ausführliche Interpretation der elektronischen Spektren der Oxa- und Thiakorrol-Komplexe ist Kapitel 2.3 zu entnehmen.

Röntgenstrukturanalyse

Von den synthetisierten Substanzen konnten drei Verbindungen auch strukturell charakterisiert werden. So konnte bei der Kristallisation des OEBDPFeNCS-Komplexes **52** an Luft sowohl der entsprechende Oxacorrol- **54** als auch der Thiocorrol-Komplex **55** in Form von röntgenfähigen Einkristallen erhalten werden. Die Kristallisation dieser Verbindungen sowie der Cyanato- **51** und Azido-Spezies **50** unter Schutzatmosphäre führte hingegen nicht zum Erfolg. Es wurden lediglich feinkristalline Pulver erhalten, die mit unterschiedlichen Mengen an Zersetzungsprodukten verunreinigt waren.

Die Thiocyanat-Komplexe kristallisieren beide in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzellen weisen ähnliche Winkel und Achsen auf. Auffallend ist, dass der Oxacorrol-Komplex **54** vollständig fehlgeordnet ist, wobei die Fehlordnung beschrieben werden kann durch eine Drehung des Moleküls um 180° in der x-y-Ebene. Die Thiocorrol-Spezies **55** hingegen weist keine Fehlordnung auf. Wie an späterer Stelle beschrieben wird (Abschnitt 2.3.2 und 2.3.3) ist dieser Befund bezeichnend für die beiden Substanzklassen und wird analog für die entsprechenden Halogenido-Komplexe gefunden. Die Elementarzelle enthält jeweils zwei Moleküleinheiten, die antiparallel zueinander angeordnet sind (d.h. die Fe-NCS-Vektoren weisen in entgegengesetzte Richtung, Abbildung 87a).

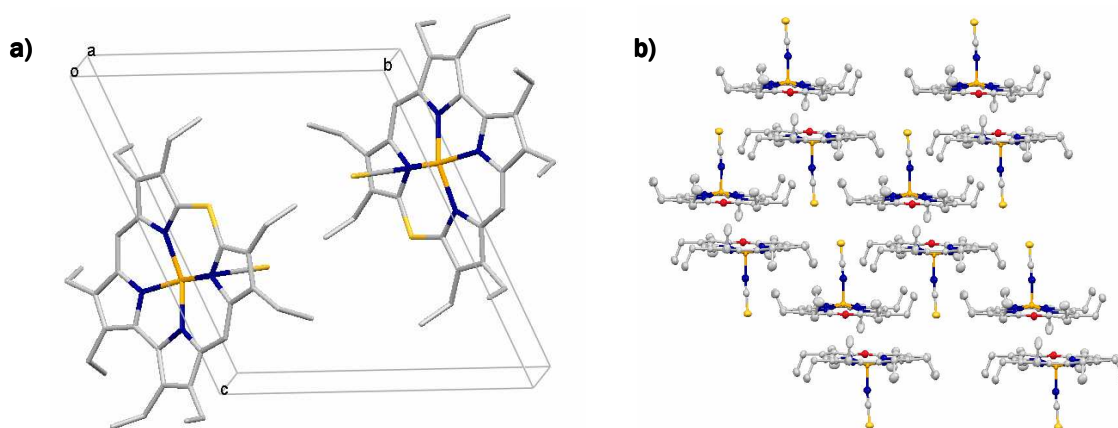


Abbildung 87: Anordnung der beiden makrozyklischen Thiocyanat-Komplexe **55** und **54** in der Elementarzelle und Kristallpackung am Beispiel von a) OESCorFeNCS (**55**) und b) OEOCorFeNCS (**54**).

Im Kristall sind jeweils zwei Moleküle zu einer Art Dimer-Einheit zusammengelagert, wobei sich die quadratischen Grundflächen parallel zueinander orientieren. Der Abstand der mittleren Ebenen durch die makrozyklischen Liganden beträgt im Falle von OESCorFeNCS (**55**) 3.495 Å, bei OEOCorFeNCS (**54**) 3.481 Å. Demzufolge scheint durch π -stacking eine zusätzliche Stabilisierung erzielt zu werden, wie sie bei den offenkettigen Vertretern nur schwer möglich ist.

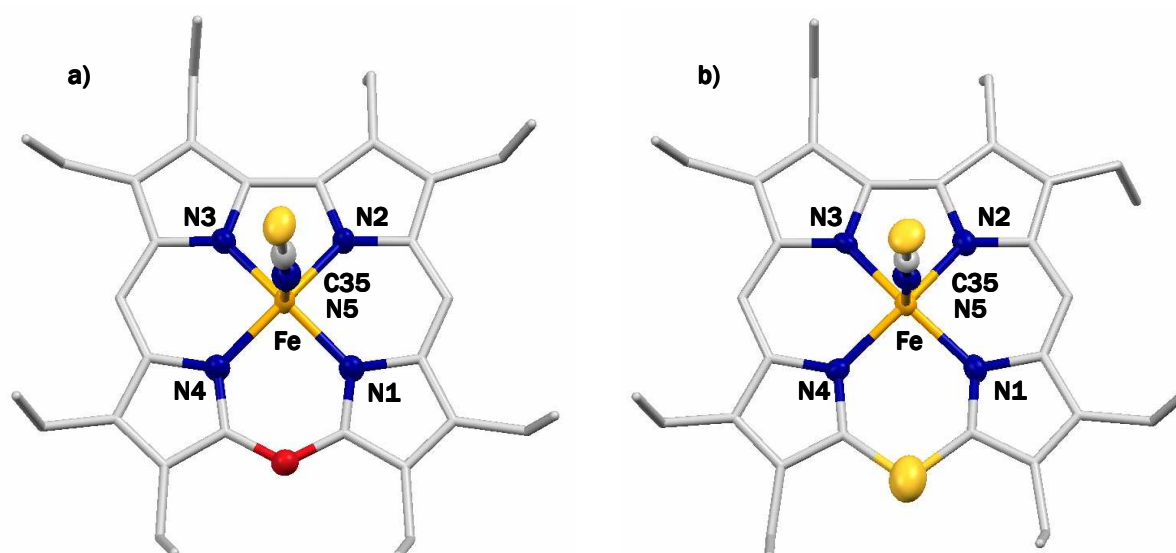


Abbildung 88: Molekülstrukturen von a) OESCorFeNCS (**55**) und b) OEOPCorFeNCS (**54**). Die Ellipsoide in b) umfassen 50% der Elektronendichte. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen.

Durch die Substitution des Sauerstoffatoms mit einem Schwefelatom wird die Kavität des zyklischen Liganden aufgeweitet. Dadurch verlängern sich auch die Eisen-Stickstoff-Bindungslängen, was nicht durch die geringfügige Verringerung des *doming* kompensiert werden kann. Tabelle 24 zeigt einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Vergleich.

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel der Komplexe OEOPCorFeNCS (**54**), OESCorFeNCS (**55**) und OEOPCorFeNCSe (**56**). E_N Bezeichnet die mittlere Ebene der vier pyrrolischen Stickstoffatome. *Aufgrund der geringen Kristallgüte und der Fehlordnung der Verbindung wurden für die Verfeinerung einige *restraints* verwendet, so dass die gemessenen Bindungslängen und -winkel als sehr viel ungenauere Angaben zu werten sind und deshalb nur mit zwei bzw. einer Nachkommastelle angegeben werden.

	OEOPCorFeNCS* (54)	OESCorFeNCS (55)	OEOPCorFeNCSe (56)
Fe-N1	1.88	1.929	1.909
Fe-N2	1.84	1.877	1.861
Fe-N3	1.90	1.886	1.846
Fe-N4	1.84	1.927	1.909
Fe-N5	2.03	2.021	2.063
N5-C35	1.13	1.164	1.124
Fe- E_N	0.36	0.346	0.360
\angle Fe-N5-C35	171.2	177.92	170.03

Der Axialligand steht nahezu senkrecht zu der vom pyrrolischen Liganden aufgespannten Ebene. Diese Anordnung ermöglicht ebenso wie bei den offenkettigen Mangan-Derivaten eine maximale Metall-Ligand-Rückbindung in das π^* -Orbital der NC-Bindung. Geringe Abweichungen des Fe-NCS-Winkels von 180° sind vermutlich auch hier auf Packungseffekte zurückzuführen.

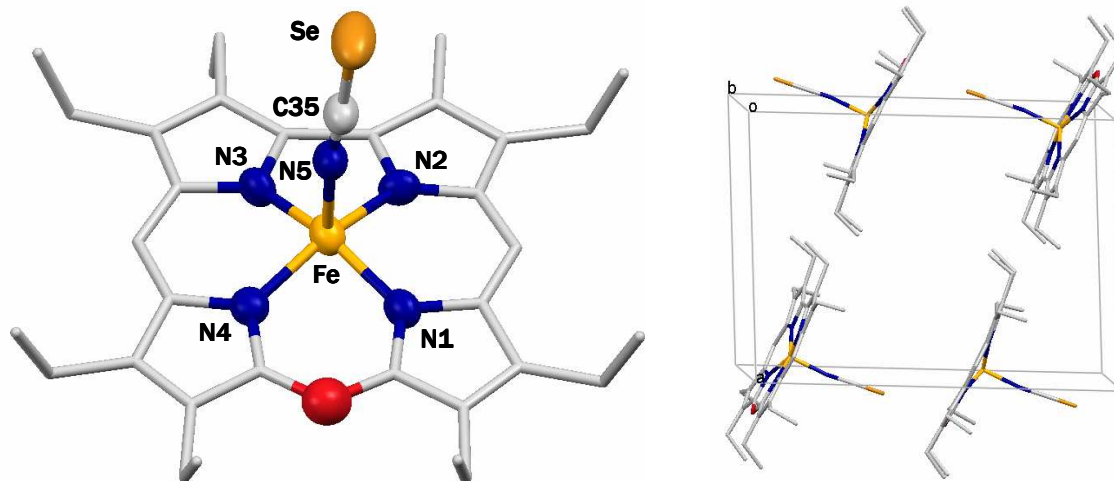


Abbildung 89: Molekülstruktur von OEOCorFeNCSe (**56**) a) Aufsicht, b) Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.

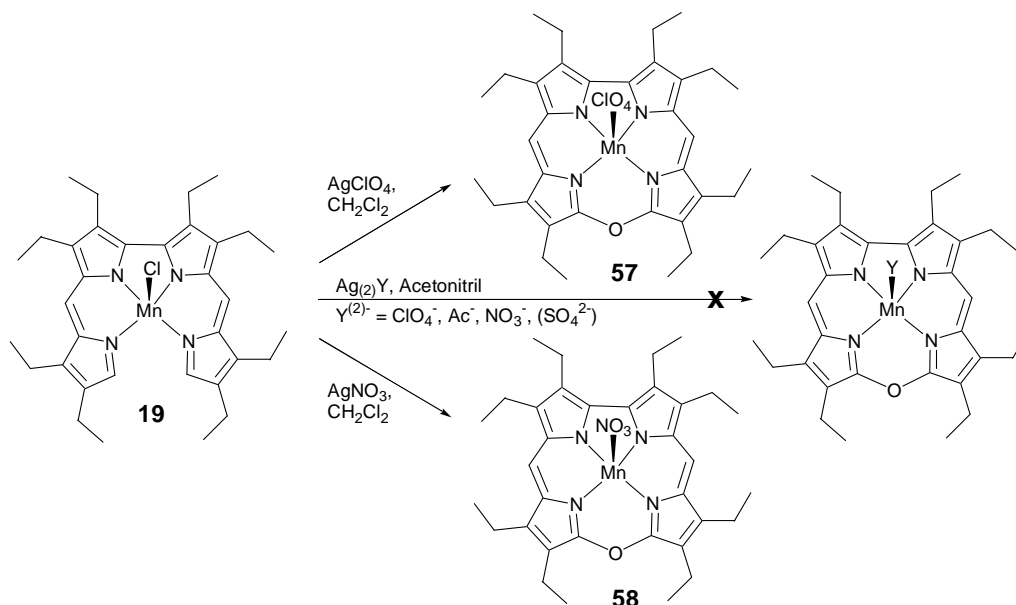
Die Kristallstruktur des Oxacorrolato-Eisen(III)-Selenocyanat-Komplexes **56** unterscheidet sich von den beiden vorangegangenen in der Raumgruppe und damit auch in der Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle. Der Selenocyanat-Komplex **56** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, was zu einem verdoppelten Volumen der Elementarzelle führt, in der sich vier Moleküle befinden. Die Packung im Kristall hingegen stimmt mit der bereits für die Thiocyanat-Komplexe beschriebenen überein. In Tabelle 24 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Man erkennt deutlich, dass für die beiden Oxacorrol-Komplexe, in denen der Axialligand etwas stärker abwinkelt als im Falle der Thiacorrol-Verbindung **55**, die N5-C35-Bindung verkürzt ist. Dies steht in Einklang mit einer etwas schwächeren Metall-Ligand-Rückbindung in das π^* -Orbital der C-N-Bindung. Durch den daraus resultierenden geringeren Doppelbindungscharakter der Fe-N5-Bindung, sollte diese für die Oxacorrole **54** und **56** etwas länger sein als bei der Thiacorrol-Spezies **55**. Dies trifft für die Selenocyanat-Verbindung **56** zu, in dem entsprechenden Thiocyanat-Komplex **54** ist dieser Effekt jedoch minimal. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die für die Messung zur Verfügung stehenden Einkristalle im letztgenannten Fall von mäßiger Qualität waren, sodass der erhaltene Datensatz nach der Verfeinerung als deutlich weniger zuverlässig angesehen werden muss.

2.3 Makrozyklische Halogenido-Komplexe

2.3.1 Halogenido-Oxacorrolato-Mangan(III)-Komplexe

Darstellung

Für die Synthese der Oxacorrolato-Mangan(III)-Komplexe kann auf eine Methode zurückgegriffen werden, die von Cónsul^[85] an analogen Kupfer- Nickel- und Palladiumkomplexe entwickelt wurde. Ausgehend von den offenkettigen Bidipyrinato-Verbindungen wird durch Oxidation mit einem Silbersalz das entsprechende Metallo-Oxacorrol gebildet. In einem ersten Versuch wurde dazu OEBDPMnCl (**19**) mit Silberperchlorat umgesetzt. Hierbei sollte neben der Oxidation zusätzlich das Chlorid in Form von Silberchlorid entfernt und durch das schwach koordinierende Perchlorat ersetzt werden. Diese Reaktion wird unter Inertgas in absolutiertem Dichlormethan durchgeführt und liefert das gewünschte Produkt **57** in sehr mäßigen Ausbeuten von 8%. Der Großteil des Edukts polymerisiert unter diesen Bedingungen. Um das Oxidationspotential von Ag^+ zu verringern^[86] und damit Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde anstelle von Dichlormethan Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt. Jedoch ist auch mit verlängerten Reaktionszeiten von bis zu 24 h bei Raumtemperatur nahezu kein Umsatz festzustellen. Ersetzt man statt des Lösungsmittels das Silbersalz, so kann man bei der Verwendung von Silbernitrat in Dichlormethan den OEOCorMnNO₃-Komplex (**58**) in akzeptable Ausbeuten von 25% isolieren.



Schema 10: Versuche zur Darstellung unterschiedlicher OEOCorMn(III)-Verbindungen aus dem offenkettigen Chlorido-Komplex (**19**).

Ausgehend von **58** können alle stärker bindenden Liganden, insbesondere die im Folgenden diskutierten Halogenide, durch einfache Extraktion mit der entsprechenden Natrium- oder Kaliumsalzlösung eingeführt werden. Verbindungen mit schwächer koordinierenden Anionen

können durch Umsetzung des Chlorido-Komplexes **60** mit einer wässrigen Lösung des entsprechenden Silbersalzes erhalten werden (siehe Kapitel 2.4).

Analytik & Eigenschaften

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren der Halogenido-Derivate OEOMnF (**59**), OEOMnCl (**60**), OEOMnBr (**61**) und OEOMnI (**62**) unterscheiden sich nur unwesentlich von denen der offenkettigen Analoga **20**, **19**, **21** und **22**. Sie weisen ähnliche Verschiebungen und Linienbreiten auf, sodass auch in diesem Fall keine zweidimensionalen Spektren erhalten werden konnten. Eine Zuordnung kann deswegen nur im Sinne einer Unterscheidung von Methyl- und Methylen- bzw. *meso*-Protonen erfolgen.

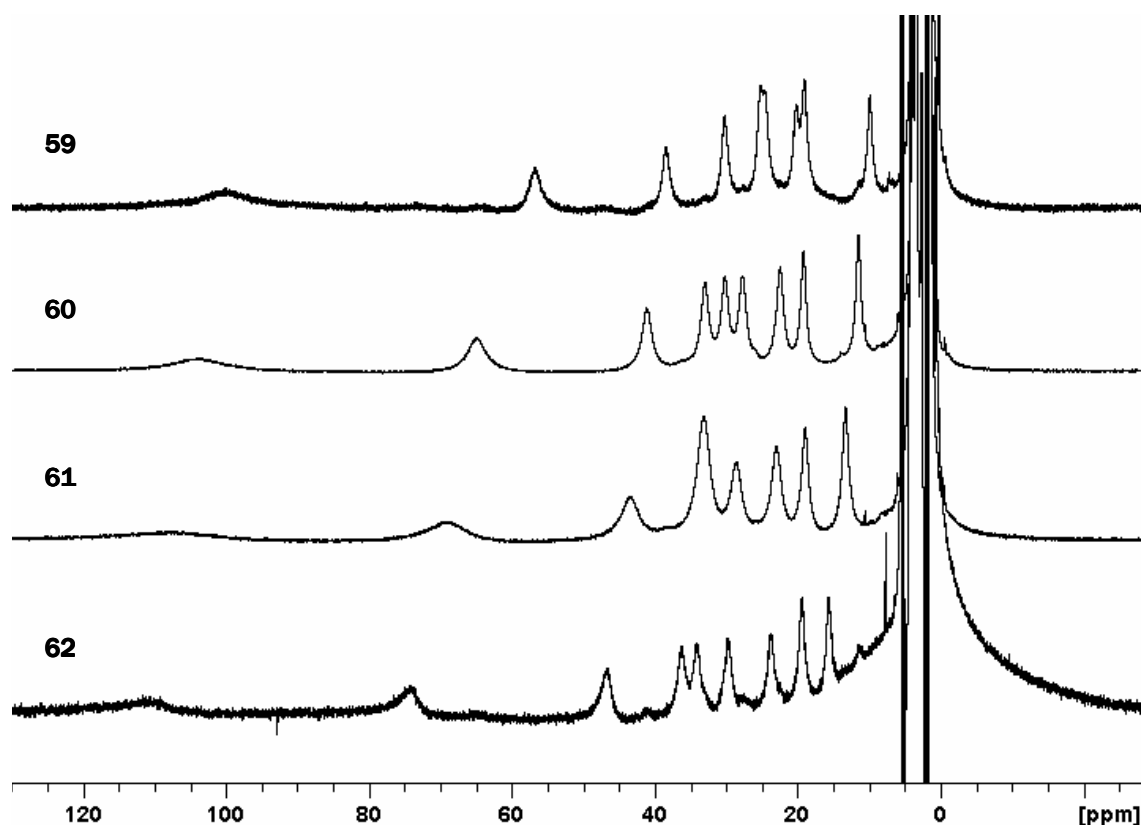


Abbildung 90: ^1H -NMR-Spektren der Halogenide von OEOMnF (**59**), OEOMnCl (**60**), OEOMnBr (**61**) und OEOMnI (**62**) (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT).

Der Vergleich mit den Bidipyrrin-Komplexen untermauert zudem die Differenzierung von *meso*- und α -Protonen in den Spektren der offenkettigen Verbindungen, da im Tieffeld-bereich der Spektren der makrozyklischen Komplexe die gleiche Anzahl an vergleichbaren Signalen auftaucht. Die Signale der α -Protonen, die in den offenkettigen Verbindungen nicht detektiert werden, sind in den makrozyklischen Komplexen aufgrund der Substitution dieser Position mit Sauerstoff im Spektrum nicht vorhanden. Auch in diesem Fall kann aufgrund der Anzahl an Signalen eine fünffache Koordination angenommen werden. Die Koordination eines sechsten

Liganden wird auch durch Zugabe eines Überschusses an Halogenid nicht erzwungen. Dieser Befund verwundert nicht weiter, da durch die Zyklisierung des Bidipyrin-Liganden die Kavität deutlich verkleinert wird. Dies verstärkt das *doming* und begünstigt damit zusätzlich zum Jahn-Teller-Effekt die fünffache Koordination.

UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektren der Halogenido-Oxacorrolato-Mangan(III)-Komplexe **59-62** unterscheiden sich erheblich von denen der offenkettigen Bidipyrin-Analoga. Sie zeigen zudem eine große Ähnlichkeit zu den beschriebenen Spektren der Porphyrine und deren Derivate.^[43-45] In der Literatur wird der Einbau eines Metalls in den Makrozyklus als Störung der Orbitale behandelt, die an den Übergängen beteiligt sind. Ausgehend von den Spektren der freien porphyrinoiden Liganden führt die Komplexierung dementsprechend zu einer Verschiebung der einzelnen Banden und gegebenenfalls zu geringen Veränderungen der relativen Intensitäten. Aus diesem Grund soll zunächst das freie Oxacorrol **64** und dessen UV-Vis-Spektrum erläutert werden, um anschließend die Veränderungen durch den Einbau des Metalls und die verschiedenen Axialliganden zu diskutieren.

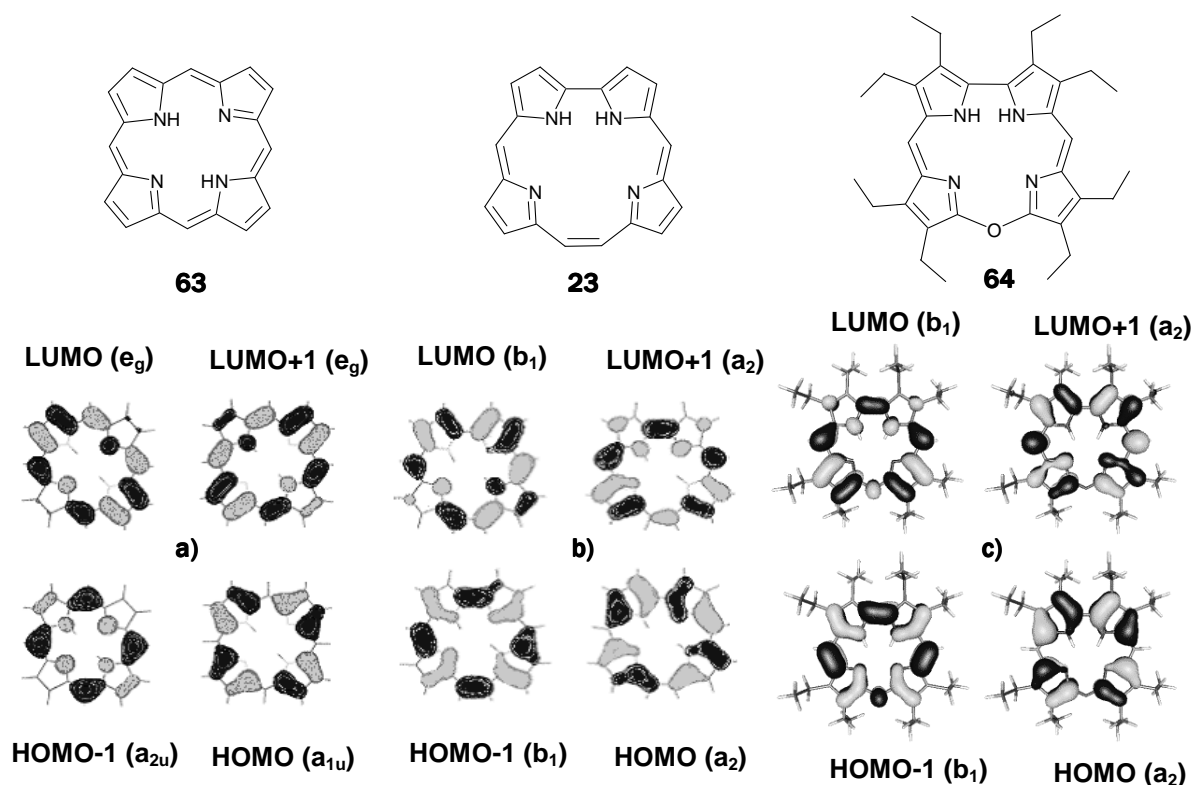


Abbildung 91: Berechnete Grenzorbitale von a) Porphyrin (**63**)^[44] b) Corrphycen (**23**)^[44] c) Octaethyloxacorrol (**64**) (B3LYP/SV(P)).

In Abbildung 91 sind die Grenzorbitale von Porphyrin (**63**), Corrphycen (**23**) und Octaethyloxacorrol (**64**) dargestellt. Wie bereits bei den offenkettigen Systemen beschrieben, sind die LUMOs in Corrphycen (**23**) und Oxacorrolsystem **64** durch die Verringerung der Symmetrie nicht mehr wie im Porphyrin (**63**) entartet, sondern spalten auf in ein a_2 - und ein b_1 -

Orbital. Die a_{1u} - und a_{2u} -Porphyrin-HOMOs erzeugen einen weiteren Satz aus einem a_2 - und einem b_1 -Orbital. Die Übergänge zwischen diesen Orbitalen führen zu zwei angeregten Zuständen im Fall des Porphyrins (**63**) bzw. vier angeregten Zuständen bei Corrphycen (**23**) und Oxacorrol **64**.

Diese Änderungen bewirken eine Verschiebung der Banden, wobei auch die relativen Intensitäten stark variieren. Abbildung 92 zeigt die UV-Vis-Spektren von H_2TPP , H_2OECn und $H_2OEOPCor$ (**64**) im Vergleich.

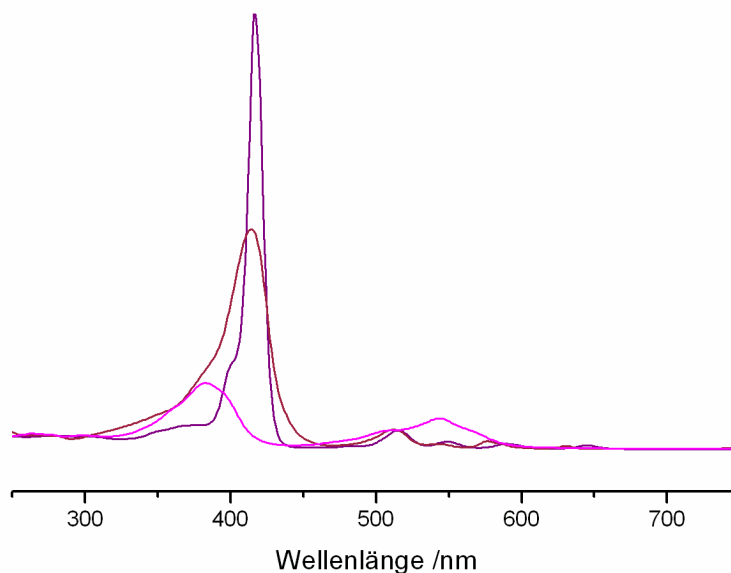


Abbildung 92: UV-Vis-Spektren der freien Liganden H_2TPP (–), H_2OECn (–) und $H_2OEOPCor$ (**64**, –) im Vergleich (CH_2Cl_2 , RT). Die gezeigten Farben entsprechen den Färbungen der Verbindungen in Lösung.

Man erkennt deutlich, dass insbesondere die Soret-Bande in der Reihe H_2TPP - H_2OECn - $H_2OEOPCor$ (**64**) zu niedrigeren Wellenlängen verschoben wird. Zudem wird diese Bande deutlich breiter und damit das Absorptionsmaximum stark verringert. Die relative Intensität der Q-Banden nimmt demgegenüber zu. Als Ursache dafür kann die verringerte Symmetrie in Corrphycen (**23**) und Oxacorrol **64** angesehen werden, die zu einer Aufspaltung der Grenzorbitale und damit zu einer geringeren gegenseitigen Auslöschung der an den Q-Banden beteiligten Übergänge führt.

Durch Einbau eines Übergangsmetalls in die verschiedenen Ligandensysteme werden die elektronischen Spektren der Verbindungen in allen drei Fällen in ähnlicher Weise verändert.

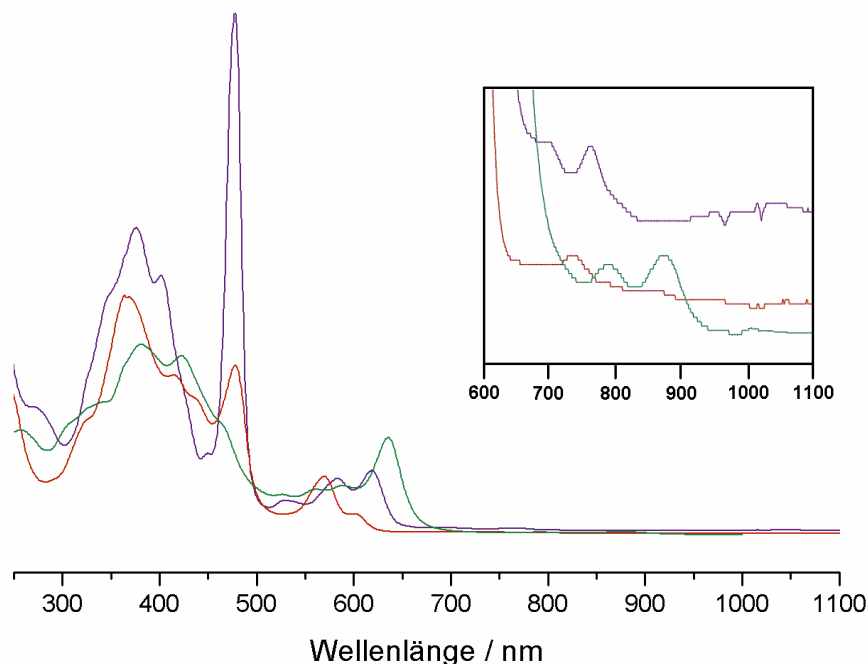


Abbildung 93: Vergleich der elektronischen Spektren von TPPMnCl (–), OECnMnCl (–) und OEOCorMnCl (**60**, –) mit vergrößertem Ausschnitt aus dem längerwelligen Bereich (CH₂Cl₂, RT). Die gezeigten Farben entsprechen den Färbungen der Verbindungen in Lösung.

Wie bereits bei den offenkettigen OEBDPMn(III)-Komplexen diskutiert, sind die hier gezeigten Spektren ebenfalls als hyper-Spektren des d-Typs zu bezeichnen. Im Bereich von 300 bis 450 nm findet man in allen drei Verbindungen mehrere Banden, die im Vergleich zur Soret-Bande des freien Liganden stark verbreitert sind (Abbildung 93). Im Falle von TPPMnCl wird dieser Befund mit Konfigurations-Wechselwirkungen erklärt.^[87] Aus Symmetriegründen kann der angeregte Zustand des Soret-Übergangs mit den angeregten Zuständen der LMCT-Übergänge [$a_{1u}(p)$, $a_{2u}(p) \rightarrow e_g(d_\pi)$] wechselwirken und somit eine Aufspaltung der Soret-Bande bewirken. Die LMCT-Übergänge werden dabei zu kürzeren Wellenlängen verschoben und können der Bande bei 476 nm zugeordnet werden. Die Bande bei 390 nm geht auf $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zurück und entspricht damit der Soret-Bande. Diese Zuordnung kann durch RR-Spektroskopie bestätigt werden, wobei durch die gezielte Anregung bei der Wellenlänge der zu untersuchenden Bande spezifische Schwingungen angeregt werden, die entsprechende Rückschlüsse auf die Art des elektronischen Übergangs gestatten. Voraussetzung dafür ist selbstverständlich die vorhergehende Zuordnung dieser Schwingungsbanden. Die deutliche Abnahme der Intensität der LMCT-Bande in der Reihe TPPMnCl – OECnMnCl – OEOCorMnCl (**60**) bei gleichzeitigem Intensitätsgewinn der Soret-Bande spricht für eine Verringerung der Konfigurationswechselwirkung in dieser Serie. Da die Symmetrie der Verbindungen in gleicher Richtung verringert wird, ist diese vermutlich verantwortlich für die Abnahme der Wechselwirkung.

Die Q-Banden gewinnen gleichzeitig an Intensität. Dabei dominiert jeweils eine Q-Bande den Bereich von 520 bis 700 nm. Besonders auffällig ist das im Fall von OEOCorMnCl (**60**), in dessen

Spektrum neben drei schwachen eine sehr intensive Q-Bande zu finden ist, deren Absorptionsmaximum bei 635 nm ca. 50% der Intensität der Soret-Bande bei 381 nm besitzt. In der Literatur^[87] werden diese Banden für den TPPMnCl-Komplex ebenfalls anhand von RR-Spektroskopie und durch Vergleich mit ähnlichen Verbindungen zugeordnet. Die Banden bei 583 bzw. 620 nm werden darin als vibronische (Q_v) bzw. als Q-Bande beschrieben. Für die Banden bei 454 und 530 nm wird ein vibronischer Anteil angenommen; eine eindeutige Zuordnung ist jedoch anhand dieser Untersuchungen nicht möglich. Im Falle der Oxacorrol-Verbindung **60** erscheint eine ähnliche Zuordnung plausibel, da die Intensitätsabnahme der Soret-Bande mit einer Intensitätszunahme der Bande bei 635 nm einhergeht. Letztere sollte infolgedessen der Q-Bande entsprechen.

Im Falle des Oxacorrol-Komplexes **60** sind zusätzlich zwei sehr schwache Banden bei 792 und 876 nm zu finden. In diesem Bereich weisen TPPMnCl und OECnMnCl keine Übergänge auf. Ob diese Banden ähnlich wie im Fall der offenkettigen OEBDPFe(III)Hal-Komplexe auf charge transfer-Übergänge zurückzuführen sind, kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden.

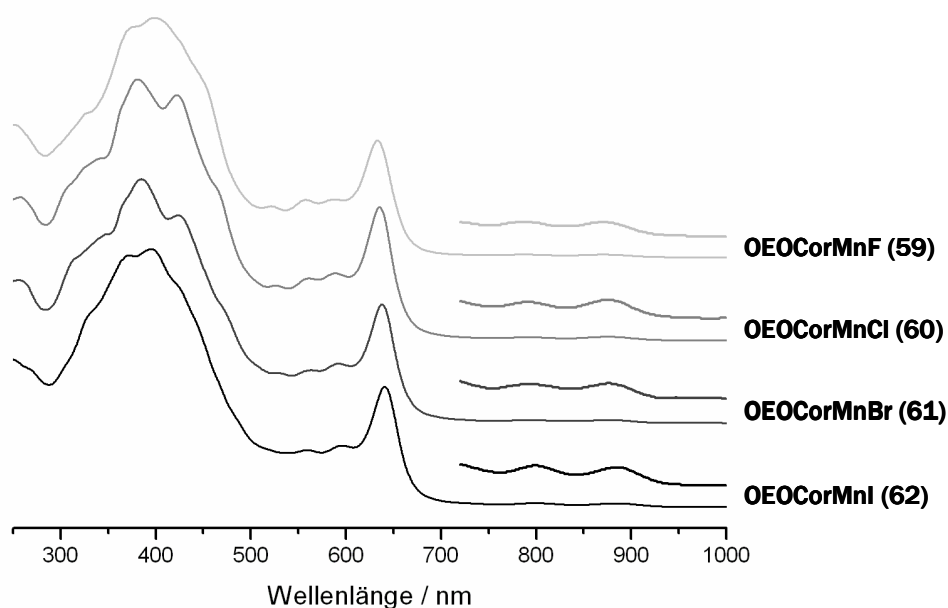


Abbildung 94: UV-Vis-Spektren von OEOMnF (**59**), OEOMnCl (**60**), OEOMnBr (**61**) und OEOMnI (**62**) in der angegebenen Reihenfolge von oben nach unten. Der Bereich von 720 bis 1000 nm ist zusätzlich in fünffacher Vergrößerung gezeigt (CH_2Cl_2 , RT).

Betrachtet man die homologe Reihe der Halogenido-Oxacorrolato-Mangan(III)-Komplexe **59-62**, so findet man eine sehr große Ähnlichkeit der entsprechenden elektronischen Spektren (Abbildung 94). Die Soret-Bande ist in allen Fällen aufgespalten und stark verbreitert. Der Bereich zwischen 500 und 700 nm wird einheitlich von einer sehr intensiven Q-Bande dominiert, die innerhalb der homologen Reihe eine minimale bathochrome Verschiebung erfährt. Dieser geringe Einfluss des Axialliganden auf das elektronische Spektrum wurde bereits für die analogen offenkettigen Verbindungen gefunden und untermauert auch für diese

Verbindungsklasse die Dominanz der ligandenzentrierten Übergänge. Die bereits erwähnten schwachen Banden bei ca. 790 und 880 nm sind in allen vier Spektren zu finden und nehmen innerhalb der homologen Reihe an Intensität zu. Da von der Substitution des Axialliganden in erster Linie das Metallzentrum betroffen ist, scheint das Manganzentrum an den entsprechenden Übergängen beteiligt zu sein. Eine genauere Zuordnung ist basierend auf den hier vorgestellten Ergebnisse jedoch nicht möglich.

IR-Spektroskopie

Von den vier Verbindungen **59-62** wurden zudem IR-Spektren aufgenommen, die neben den typischen Schwingungsbanden porphyrinoider Systeme im kurzwelligen Bereich spezifische Banden der Mangan-Halogen-Einheit bei niederen Frequenzen aufweisen, anhand derer die Substitution des Axialliganden nachgewiesen werden kann.

Der kurzwellige Bereich weist drei Banden zwischen 2860 und 2970 cm^{-1} auf. Diese sind auf C-H-Valenzschwingungen der Ethylsubstituenten sowie der *meso*-C-H-Funktionen zurückzuführen und erscheinen dementsprechend für alle Verbindungen bei gleicher Energie. Der fingerprint-Bereich von 600 bis 1600 cm^{-1} wird dominiert von den Schwingungen des makrozyklischen Gerüsts, wobei anhand des Vergleichs mit den offenkettigen Verbindungen sowie der Literatur keine eindeutige Zuordnung einzelner Banden zu den entsprechenden Schwingungsmoden möglich ist. Dies ist in vielen Fällen nur anhand theoretischer Rechnungen möglich.^[87] Im niederen Frequenzbereich sind hingegen die spezifischen Mangan-Halogen-Schwingungen zu finden, sodass die verschiedenen Homologen anhand der Spektren im Bereich von 100 bis 500 cm^{-1} eindeutig unterschieden werden können. Abbildung 95 zeigt diese Spektren für die vier Verbindungen OEOCorMnF(**59**), OEOCorMnCl (**60**), OEOCorMnBr (**61**) und OEOCorMnI (**62**) im Vergleich.

Der deutlichste Unterschied in der Schwingungsenergie ist beim Übergang von Fluorido- (**59**) zu Chlorido-Komplex (**60**) zu verzeichnen. Im erstgenannten Fall findet man eine sehr intensive Bande bei 442 cm^{-1} , welche der Mn-F-Schwingung zuzuordnen ist. Die Mn-Cl-Schwingungsbande erscheint hingegen erst bei 277 cm^{-1} , was sehr gut mit der für OEBDPMnCl (**19**) gefundenen Bande übereinstimmt und in Einklang steht mit von der für TPPMnCl berichteten Wellenzahl dieser Schwingungsmode von 296^[41] bzw. 299 cm^{-1} ^[88].

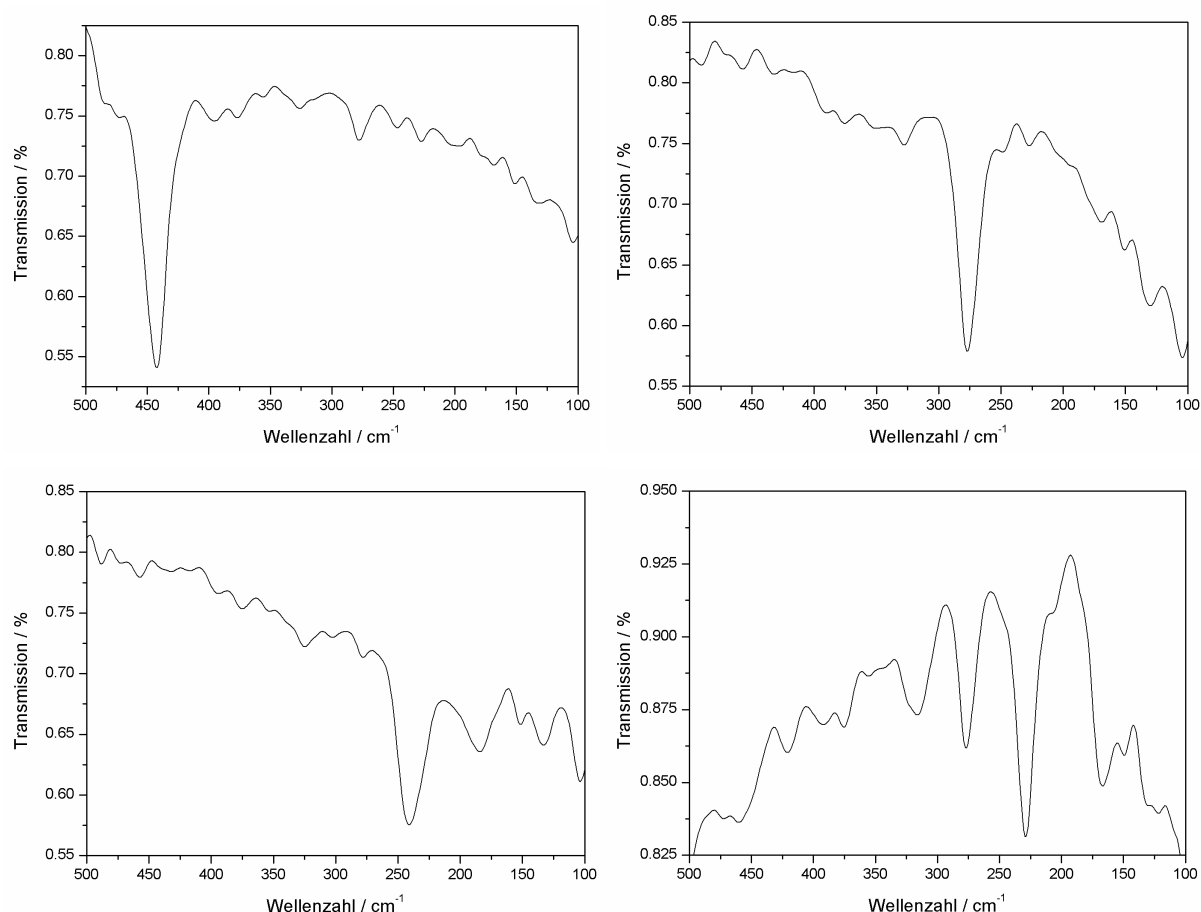


Abbildung 95: Langwelliger Bereich der IR-Spektren von OEOCorMnF (**59**), OEOCorMnCl (**60**), OEOCorMnBr (**61**) sowie OEOCorMnI (**62**) (Nujol/PE). Die Bande bei 277 cm^{-1} ist in allen Spektren sichtbar und vermutlich auf Verunreinigungen mit **60** zurückzuführen.

Die höheren Homologen sind anhand dieser Bande klar voneinander zu unterscheiden, jedoch fällt der Frequenzunterschied deutlich geringer aus. So befindet sich die charakteristische Mn-Br-Bande bei 241 cm^{-1} , die entsprechende Mn-I-Schwingung bei 228 cm^{-1} . Diese Abweichung von den Literaturwerten^[88], die für TPPMnI eine charakteristische Metall-Halogen-Schwingung bei 190 cm^{-1} angeben, wird in ähnlicher Weise für alle in der Arbeit untersuchten Iodido-Komplexe gefunden. Das bestätigt die Annahme, dass es sich dabei nicht um Messartefakte handelt, sondern die entsprechende Schwingung evtl. durch Kopplung an eine andere Schwingungsmoden zu höheren Frequenzen verschoben wird.

Röntgenstrukturanalyse

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, neigt auch die Verbindungskategorie der Oxacorrolato-Mangan(III)-Komplexe zur Kristallisation. Allerdings sind die erhaltenen Kristalle von deutlich schlechterer Güte als die der entsprechenden offenkettigen Derivate. Durch mehrfache Kristallisation aus unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen konnten jedoch von allen vier Verbindungen röntgenfähige Einkristalle erhalten werden. Speziell für die Kristallisation des Fluorido-Komplexes **59** ist die Verwendung von Dichlormethan als

Lösungsmittel unabdingbar, da dieses im Kristall eingelagert wird. Dadurch erhält man ein anderes Packungsmuster als für die drei höheren Homologen. Aus diesem Grund soll der Fluorido-Komplex **59** vorab besprochen werden und erst im Anschluss daran die Chlorido- **60**, Bromido- **61** und Iodido-Verbindungen **62**.

Der Fluorido-Komplex **59** kristallisiert ebenso wie die anderen drei Halogenido-Verbindungen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Fluorido-Oxacorrolato-Mangan(III)- sowie ein Dichlormethanmolekül, welches über eine Wasserstoff-Brückenbindung mit dem Fluor-Atom wechselwirkt (Abbildung 96a). Der H-F-Abstand liegt dabei mit 2.045 Å im mittleren Bereich für solche H-Brücken-Bindungen.

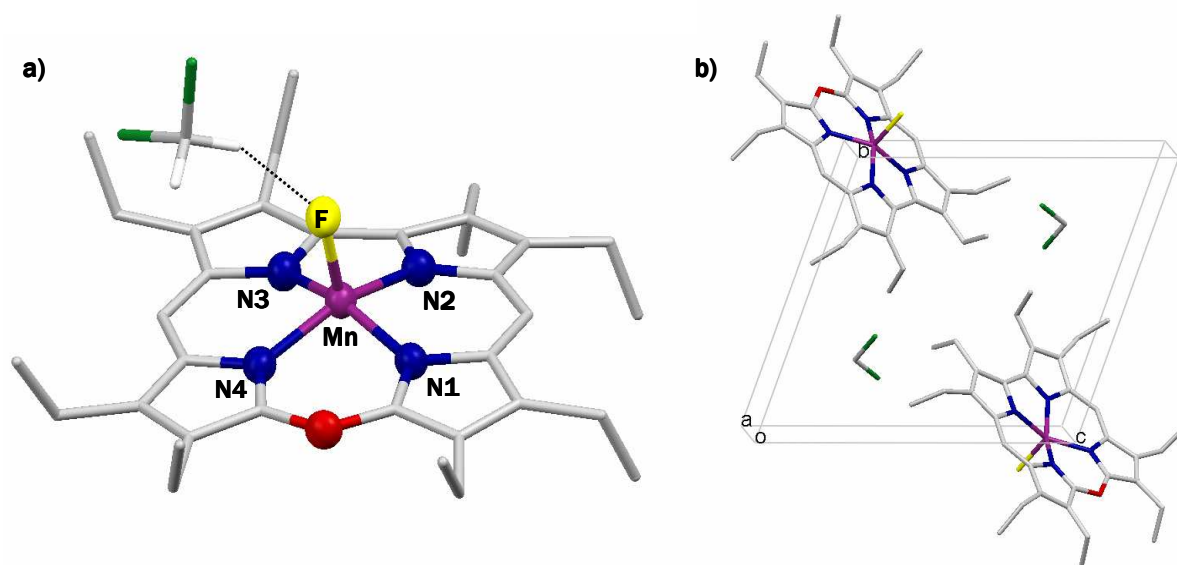


Abbildung 96: Molekülstruktur von OEOCorMnF(**59**), a) asymmetrische Einheit mit angelegter Wasserstoffbrückenbindung, b) Elementarzelle. Die Wasserstoffatome sind mit Ausnahme der Dichlormethanprotonen nicht dargestellt. Die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte.

Jeweils zwei Komplex-Einheiten und Dichlormethanmoleküle besetzen dabei die Elementarzelle (Abbildung 96b). Im Kristall ordnen sich die Oxacorrol-Bausteine zu dimeren Einheiten zusammen, in denen die beiden Moleküle antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Die Axialliganden werden dadurch von einer Seite abgeschirmt. In dem verbleibenden freien Raum befindet sich entsprechend das über eine Wasserstoffbrücke gebundene Dichlormethanmolekül. Diese hypothetischen Dimer-Einheiten lagern sich wiederum zu Strängen zusammen, wie dies in Abbildung 97a gezeigt ist. Durch Aneinanderreihen mehrerer Stränge erhält man Schichten, die durch Stapelung auf Lücke (Schichtenfolge ABAB) den dreidimensionalen Kristall aufbauen (Abbildung 97b). Der Raum zwischen diesen Schichten wird von den eingelagerten Dichlormethanmolekülen besetzt, sodass eine maximale Raumerfüllung gewährleistet wird.

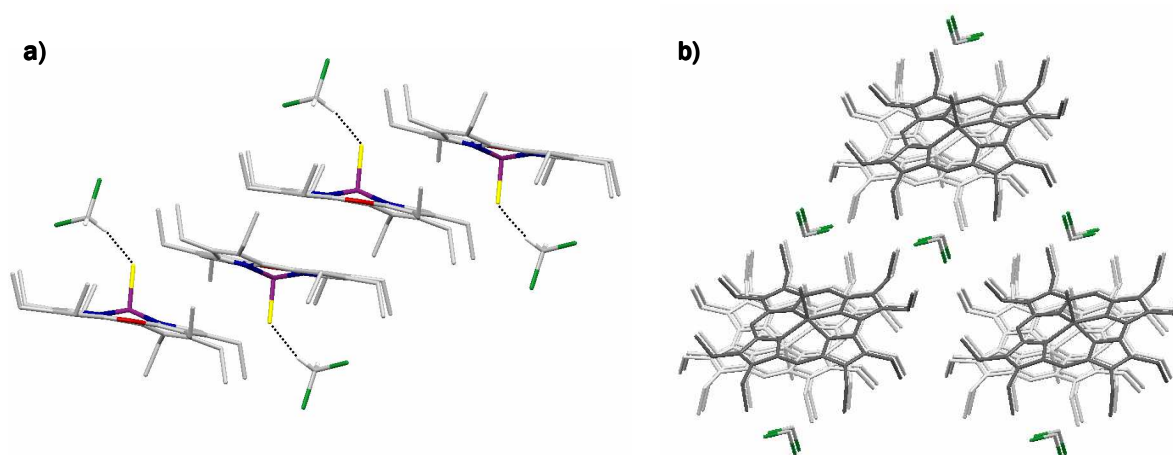


Abbildung 97: Anordnung der Fluorido-Oxacorrolato-Mangan(III)-Moleküle **59** im Kristall a) Seitenansicht eines Einzelstrangs, b) Blick entlang der zusammengelagerten Einzelstränge.

Etwas anders verhält es sich bei den höheren Homologen dieser Verbindungsklasse. Chlorido- **60**, Bromido- **61** und Iodido-Komplex **62** kristallisieren ebenfalls in der Raumgruppe $P\bar{1}$, packen jedoch in anderer Art und Weise.

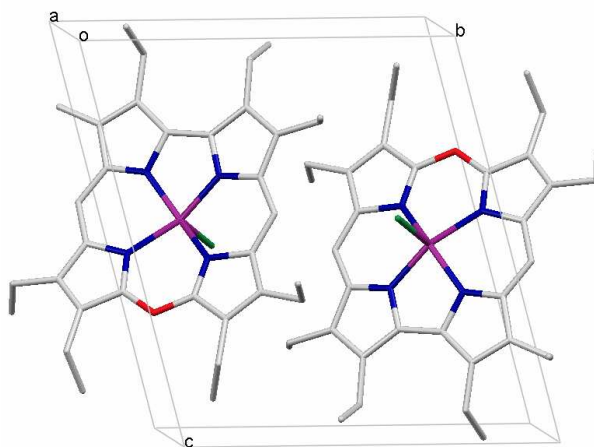


Abbildung 98: Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle am Beispiel von OEOMnCl (**60**). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle, die so zueinander angeordnet sind, dass die Mangan-Halogen-Achsen antiparallel verlaufen (Abbildung 98). Reiht man mehrere Elementarzellen aneinander, so erhält man Schichten, in denen die antiparallel angeordneten Moleküle jeweils auf Lücke zueinander stehen. Diese Doppelschichten stapeln leicht versetzt zueinander und bilden so den dreidimensionalen Kristall. In Abbildung 99 ist die Kristallpackung aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen am exemplarischen Beispiel von OEOMnCl (**60**) dargestellt.

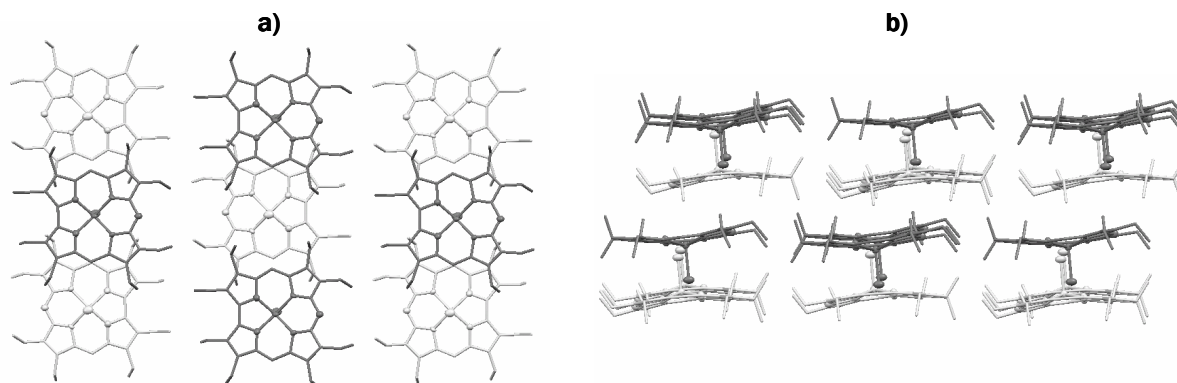


Abbildung 99: Darstellung der Packung von **60**, **61** und **62** im Kristall am Beispiel von **60**. a) Aufsicht, b) Seitenansicht. Moleküle einer Einzelschicht sind in der gleichen Farbe dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen.

Greift man ein beliebiges Molekül einer Einzelschicht heraus, so erkennt man, dass sich in der darüber- und darunterliegenden Schicht jeweils vier Moleküle antiparalleler Ausrichtung befinden. Die gezeigte Struktur kann also näherungsweise mit dem CsCl-Strukturtyp beschrieben werden, wenn man die Kationen- und Anionenplätze jeweils mit Molekülen einer Ausrichtung besetzt.

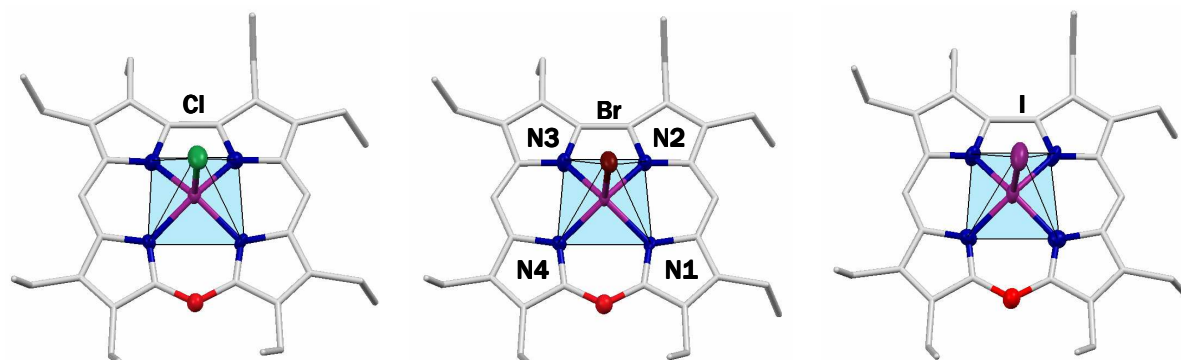


Abbildung 100: Molekülstrukturen von OEOCorMnCl (**60**), OEOCorMnBr (**61**) und OEOCorMnI (**62**). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Nummerierung der Stickstoffatome ist für alle Verbindungen identisch und deshalb nur exemplarisch am Beispiel von OEOCorMnBr (**61**) dargestellt.

In Abbildung 100 sind die asymmetrischen Einheiten der drei Verbindungen gezeigt. Wie in dem Fluorido-Komplex **59** wird auch die Koordinationssphäre des Mangans in den schwereren Halogen-Verbindungen am besten als quadratische Pyramide beschrieben. Dabei spannen die vier Stickstoffatome des porphyrinoiden Liganden die quadratische Grundfläche auf und bilden zusammen mit dem Axialliganden die Polyeder aus. Das Manganzentrum befindet sich leicht aus der Stickstoffebene herausgehoben im Inneren der Pyramide. Das *doming* folgt dabei innerhalb der homologen Reihe keinem klaren Trend. Nimmt man hingegen den Fluorido-Komplex **59** aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung zu dem eingelagerten Dichlormethanmolekül aus dem Vergleich heraus, so ergibt sich in der Reihe OEOCorMnCl

(**60**) - OEOMnBr (**61**) - OEOMnI (**62**) eine deutliche Abnahme des *doming*. Diese Tendenz ist dabei unabhängig davon, ob die mittlere Stickstoffebene oder das Oxacorrol-Grundgerüst als Bezugspunkt gewählt wird (Tabelle 25).

Tabelle 25: Charakteristische Bindungslängen und Abstände der Verbindungen OEOMnF (**59**), OEOMnCl (**60**), OEOMnBr (**61**) und OEOMnI (**62**) im Vergleich. E_N bezeichnet die Ebene, die von den vier Stickstoffatomen aufgespannt wird, mit E_{OCor} ist die mittlere Ebene des Oxacorrolgerüsts gemeint.

	OEOMnF (59)	OEOMnCl (60)	OEOMnBr (61)	OEOMnI (62)
Mn-N1	1.939	1.956	1.931	1.953
Mn-N2	1.910	1.880	1.891	1.916
Mn-N3	1.912	1.867	1.891	1.876
Mn-N4	1.936	1.952	1.931	1.927
Mn-Hal	1.942	2.370	2.544	2.730
Mn-E _N	0.399	0.439	0.402	0.385
Mn-E _{OCor}	0.516	0.550	0.512	0.484
N1-E _{OCor}	0.129	0.108	0.052	0.046
N2-E _{OCor}	0.198	0.113	0.128	0.131
N3-E _{OCor}	0.113	0.133	0.150	0.147
N4-E _{OCor}	0.036	0.092	0.114	0.077

Wie in Tabelle 25 gezeigt, erhält man für die Mangan-Halogen-Bindungslänge eine deutliche Zunahme innerhalb der homologen Reihe. Die gemessenen Bindungsabstände stimmen sehr gut mit denen der offenkettigen Analoga überein (siehe Kapitel 2.1.1). Einzig die Mangan-Fluor-Bindung ist um 0.02 Å verlängert, was auf die in der makrozyklischen Verbindung vorhandene Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen ist.

Erwähnenswert an dieser Stelle ist die ausgeprägte Neigung der Oxacorrol-Komplexe zur Fehlordnung. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 in Zusammenhang mit den Thiocyanato- **54** und Selenocyanato-Oxacorrolato-Eisen(III)-Komplexen (**56**) erwähnt wurde, ordnen auch die hier beschriebenen Oxacorrolato-Mangan(III)-Verbindungen im Kristall vollständig fehl. Die Fehlordnung lässt sich am besten durch eine 180°-Drehung um die Mangan-Halogen-Achse beschreiben, wobei die Mn-Hal-Einheit zumeist auch fehlgeordnet verfeinert wurde (Abbildung 98a).

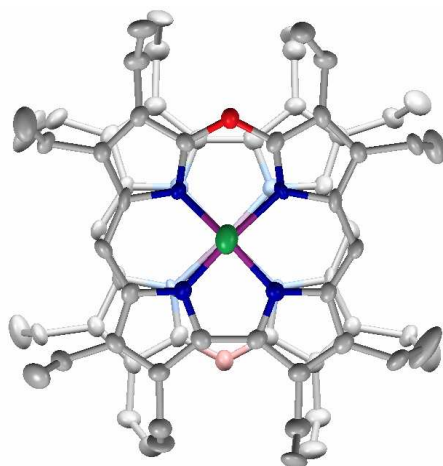


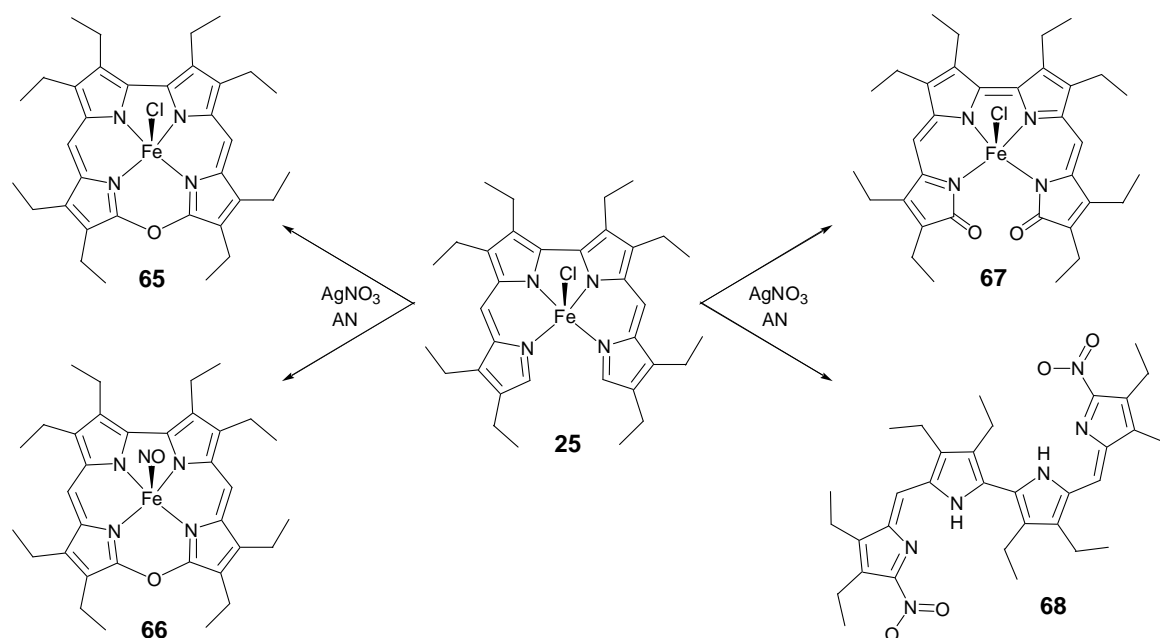
Abbildung 101: Fehlordnung der Verbindungen OEOMnCl (**60**), OEOMnBr (**61**) und OEOMnI (**62**) am Beispiel des Chlorido-Komplexes **60**.

Die daraus resultierende Überlagerung zahlreicher Atome führt zu teilweise ungewöhnlichen Ellipsoiden. Die in Tabelle 25 angegebenen Bindungslängen und Abstände sollten deshalb nicht als Absolutwerte angesehen werden, sondern geben lediglich einen mittleren Bereich dieser Parameter an.

2.3.2 Halogenido-Oxacorrolato-Eisen(III)-Komplexe

Darstellung

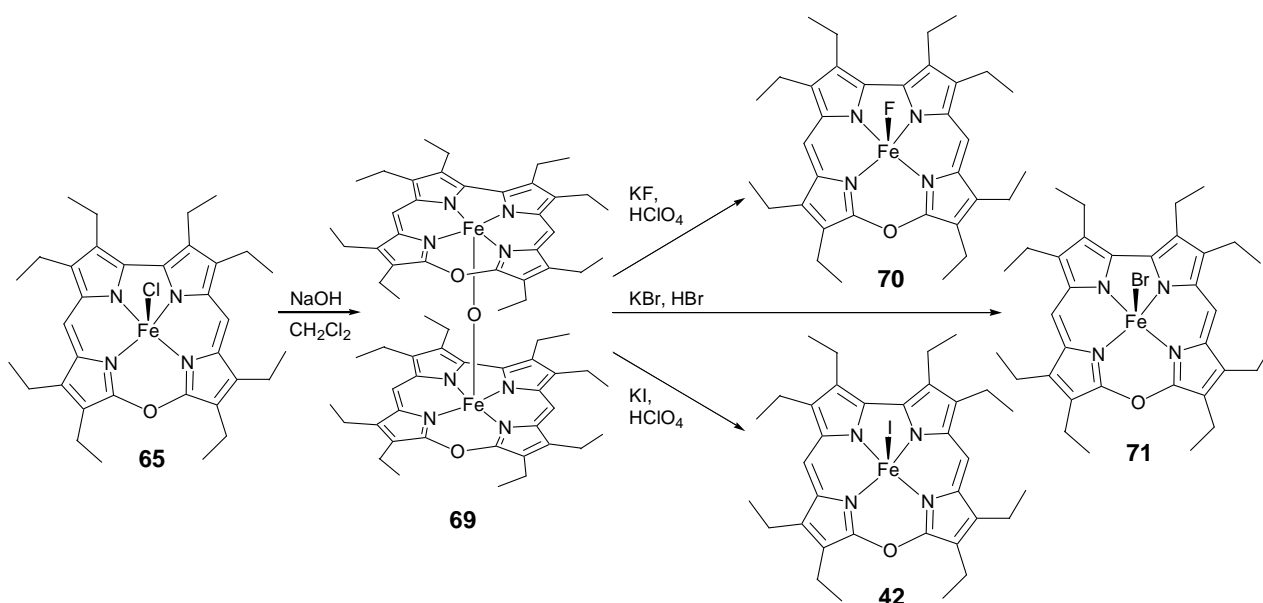
Für die Synthese der Oxacorrolato-Eisen(III)-Komplexe wird auf die Methode zurückgegriffen, die bereits für die entsprechenden Mangan-Komplexe erfolgreich angewandt wurde. Zur Optimierung der Ausbeute wurden erneut verschiedene Silbersalze in unterschiedlichen Lösungsmitteln eingesetzt. Wie bei den analogen Mangan-Verbindungen wurden mit Silbernitrat die besten Ergebnisse erzielt. Mit Silberperchlorat kann das gewünschte Produkt zwar auch erhalten werden, jedoch ist die Ausbeute deutlich schlechter. Das ideale Lösungsmittel ist in diesem Fall Acetonitril, in dem die Nebenreaktionen auch bei verlängerter Reaktionszeit weniger stark zu Tage treten als in Dichlormethan. Der Unterschied zu den Bidipyrrinato-Mangan(III)-Komplexen, welche in Acetonitril überhaupt nicht reagieren, steht in Einklang mit der beobachteten Reaktivität der Eisen-Komplexe. Wie in Kapitel 2.1 und 2.2.2 beschrieben, reagieren sowohl OEBDPFeI (**32**) als auch OEBDPFeNCS (**52**) und OEBDPFeNCSe (**53**) an Luft zu dem entsprechenden Oxacorrol. Die analogen Mangan-Verbindungen sind demgegenüber unter diesen Bedingungen stabil. Aufgrund dieser gesteigerten Reaktivität kann die Reaktion auch unter milderen Bedingungen durchgeführt werden, unter denen viele Nebenreaktionen nicht stattfinden. Bei der Synthese der Eisen-Verbindungen konnten die in geringen Mengen entstandenen Nebenprodukte isoliert und identifiziert werden.



Schema 11: Oxidationsprodukte der Reaktion von OEBDPFeCl (**25**) mit AgNO_3 .

So entsteht bei der Verwendung von Silbernitrat als Oxidationsmittel neben dem Komplex OEOPCorFeCl (**65**) auch der entsprechende makrozyklische Nitrosyl-Komplex **66**, der seinerseits interessante Eigenschaften aufweist. Zudem konnte in Spuren der offenkettige Biliverdin-

analoge Komplex $\text{OEBDPO}_2\text{FeCl}$ (**67**) sowie der dinitrosubstituierte Bidipyrin-Ligand **68** identifiziert werden (Schema 11). In Abschnitt 2.4.10 und 2.5.2 werden die als Nebenprodukte entstandenen Komplexe **66** und **67** näher beschrieben. Bei der Umsetzung des Eisenkomplexes in Dichlormethan wird der Axialligand nur unvollständig, in Acetonitril gar nicht gegen das jeweilige Anion des Silbersalzes ausgetauscht. Die Synthese der höheren Halogenido-Komplexe erfolgt daher ausgehend von dem Chlorido-Komplex **65**. Da die zyklischen Verbindungen gegen verdünnte Säuren relativ unempfindlich sind, kann für die Darstellung des Bromido- **71**, Iodido- **42** und Fluorido-Derivats **70** auf Methoden aus der Porphyrinchemie zurückgegriffen werden.^[89] Dabei wird der einkernige Chlorido-Komplex **65** zunächst durch Extraktion mit verdünnter Natronlauge zu dem entsprechenden μ -Oxido-Komplex **69** umgesetzt. Dieser kann anschließend mit Säure in den gewünschten einkernigen Komplex überführt werden (Schema 12).



Schema 12: Umsetzung des OEOCorFeCl -Komplexes (**65**) zu den Verbindungen OEOCorFeBr (**71**), OEOCorFeI (**42**) und OEOCorFeF (**70**).

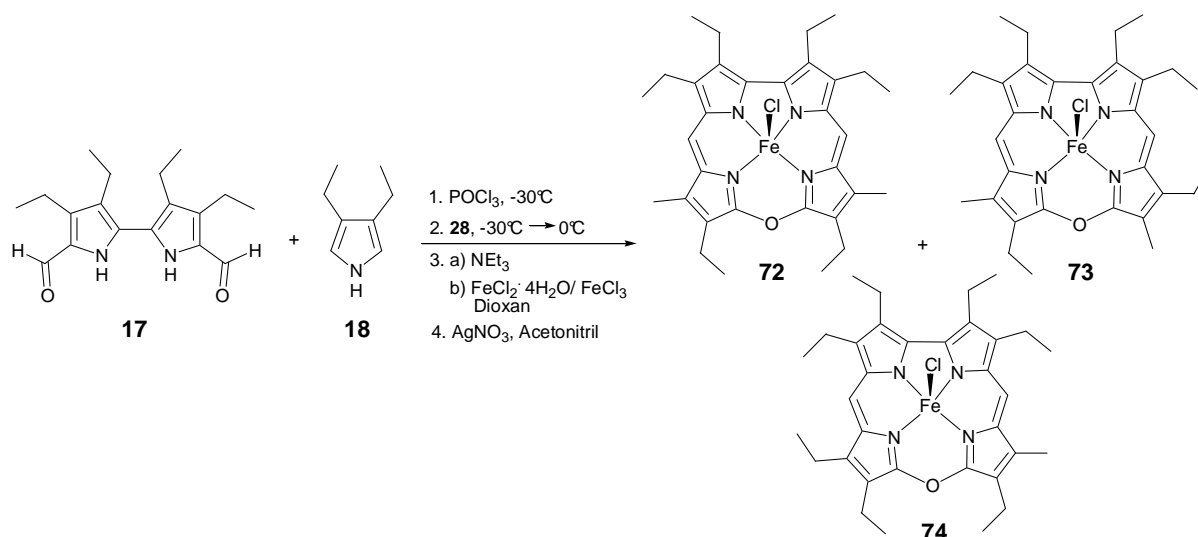
Um eine eindeutige Zuordnung der ¹H-NMR-Signale auch in diesem Fall zu gewährleisten, wurden von den Chlorido- **65** und Iodido-Oxacorrol-Komplexen **42** ebenfalls unterschiedlich substituierte Derivate hergestellt. Dazu wurden die jeweiligen μ -Oxido-Bidipyrin-Komplexe **88**, **89** und **90*** ohne weitere Aufreinigung oxidiert und anschließend säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält auch bei dieser Synthese den Chlorido-Oxacorrolato-Eisen(III)-Komplex als Hauptprodukt neben geringen Mengen der entsprechenden Nitrosylverbindung. Das Chlorid stammt offensichtlich aus der im Rohprodukt enthaltenen Verunreinigung von Eisenchlorid. Die Ausbeuten sind bei dieser Vorgehensweise besser als bei vorhergehender Aufreinigung des offenkettigen μ -Oxido-Komplexes und dessen Umsetzung zum Chlorido-Komplex.

* Diese Zweikernkomplexe **26**, **88**, **89** und **90** sind in Kapitel 2.4.1 näher beschrieben.

Neben den bereits in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Substitutionsmustern sollte zudem untersucht werden, ob es unter den gegebenen Bedingungen auch möglich ist, unsymmetrisch substituierte Komplexe darzustellen. Dafür wurden die makrozyklischen Verbindungen gewählt, da die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie im Gegensatz zu den offenkettigen Analoga möglich ist und somit Nebenprodukte besser abgetrennt werden können. Da im ersten Schritt jedoch die Bidipyrin-Komplexe synthetisiert wurden, um diese dann umgehend weiter umzusetzen, wird an dieser Stelle genauer auf deren Synthese eingegangen.

Bei der Darstellung des Komplexes DMHEBDPFeCl (**29**) wurde bereits festgestellt, dass die Kondensation des Dialdehyds **17** mit dem ersten Äquivalent Pyrrol **28** auch bei tiefen Temperaturen wenig selektiv verläuft. Die Anlagerung des zweiten Äquivalents Pyrrol **28** scheint hingegen kinetisch kontrollierbar zu sein und kann deshalb gezielt in eine Richtung gesteuert werden. Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen wurde 5,5'-Diformylbipyrrol **17** zunächst bei tiefen Temperaturen mit nur einem Äquivalent des symmetrischen Diethylpyrrols (**18**) umgesetzt. Die Temperatur wurde mit -30°C so gewählt, dass die erste Kondensation stattfindet, eine weitere jedoch unterbunden wird. Anschließend wurden 1.2 Äquivalente des unsymmetrischen 3-Ethyl-4-methylpyrrols (**28**) zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf 0°C erwärmt. Nach weiteren 25 min Reaktionszeit wurde die Mischung nach der in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Standardmethode aufgearbeitet. Die Oxidation des Rohprodukts mit Silbernitrat lieferte jedoch nur eine Mischung aus der gewünschten Verbindung **74** sowie den beiden dimethylhexaethylsubstituierten Verbindungen **72** und **73**, deren offenkettige Vorläufer bereits bei der direkten Umsetzung mit 3-Ethyl-4-methylpyrrol (**28**) erhalten wurden (Schema 13).

Um auszuschließen, dass die unerwünschten dimethylsubstituierten Verbindungen **72** und **73** aus einer unvollständigen Umsetzung zum Tripyrrol resultieren, wurde dieses in einem weiteren Ansatz zunächst isoliert und anschließend mit 1.2 Äquivalenten des unsymmetrischen Pyrrols **28** unter den bereits beschriebenen kinetischen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Diese Vorgehensweise hat jedoch nahezu keinen Einfluss auf die Produktverteilung. Aus den Arbeiten von Link^[20] ist bekannt, dass tetrapyrrolische Metallkomplexe nachträglich ein endständiges Pyrrol austauschen können. Er beschreibt insbesondere die Substitution von 3,4-Diethyl-2-methylpyrrol durch Trimethylpyrrol in dem entsprechenden 3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-dimethyl-2,2'-bidipyrinato-Nickel(II)-Komplex.^[90]



Schema 13: Syntheseversuch von HEMMOCorFeCl (**74**) unter kinetischer Kontrolle.

Die bereits beschriebene erhöhte Reaktivität der methylsubstituierten Pyrrole im Vergleich zu den ethylsubstituierten Analoga sollte auch in Hinblick auf diesen nachträglichen Austausch untersucht werden. Deshalb wurden die oben beschriebenen Reaktionen auch mit Dimethylpyrrol anstelle des Diethylpyrrols **18** durchgeführt. Dieser Austausch führt jedoch zu keiner signifikanten Veränderung in der Verteilung der entsprechenden Produkte.

Anhand der ^1H -NMR-Spektren können die relativen Produktverhältnisse der drei verschiedenen Substitutionstypen nur schwer abgeschätzt werden, da die Signale stark überlagern. Unter der Annahme vergleichbarer Ionisierbarkeit liefert die Massenspektrometrie jedoch Verhältnisse von ca. 5:2 für **74**:**72**+**73**. Durch mehrfache Umkristallisation kann das Hauptprodukt unter erheblichen Ausbeuteverlusten noch weiter angereichert werden.

Die Untersuchung zeigt, dass die Synthese unsymmetrisch substituierter Eisen(III)-Oxacorrolato-Komplexe auf diesem Weg prinzipiell möglich ist, jedoch stets Produkt-gemische liefert. Diese Beobachtung stützt die Vermutung, dass ein nachträglicher Austausch der endständigen Pyrrolringe auch hier stattfindet. Eine erfolgversprechendere Strategie zur selektiven Darstellung der unsymmetrisch substituierten Oxacorrole würde über die Synthese der beiden Dipyrrol-Einheiten verlaufen. Diese könnten anschließend in einer Templatsynthese mit Eisen zu dem entsprechenden Oxacorrol-Komplex zusammengesetzt werden. Eine selektive Synthese der offenkettigen Spezies scheint auf diesem Weg jedoch nicht möglich. Da der primäre Nutzen der unterschiedlich substituierten Spezies in der eindeutigen Zuordnung der ^1H -NMR-Spektren liegt, wurde auf alternative Synthesestrategien verzichtet.

Analytik & Eigenschaften

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren der Oxacorrolato-Eisen(III)-Verbindungen weisen innerhalb der homologen Reihe **70**, **65**, **71** und **42** sehr ähnlich Verschiebungen auf, wobei der gleiche Trend wie bei den offenkettigen Analoga zu beobachten ist. So wird auch hier die Aufspreizung der Spektren mit höherer Ordnungszahl immer größer (Abbildung 102).

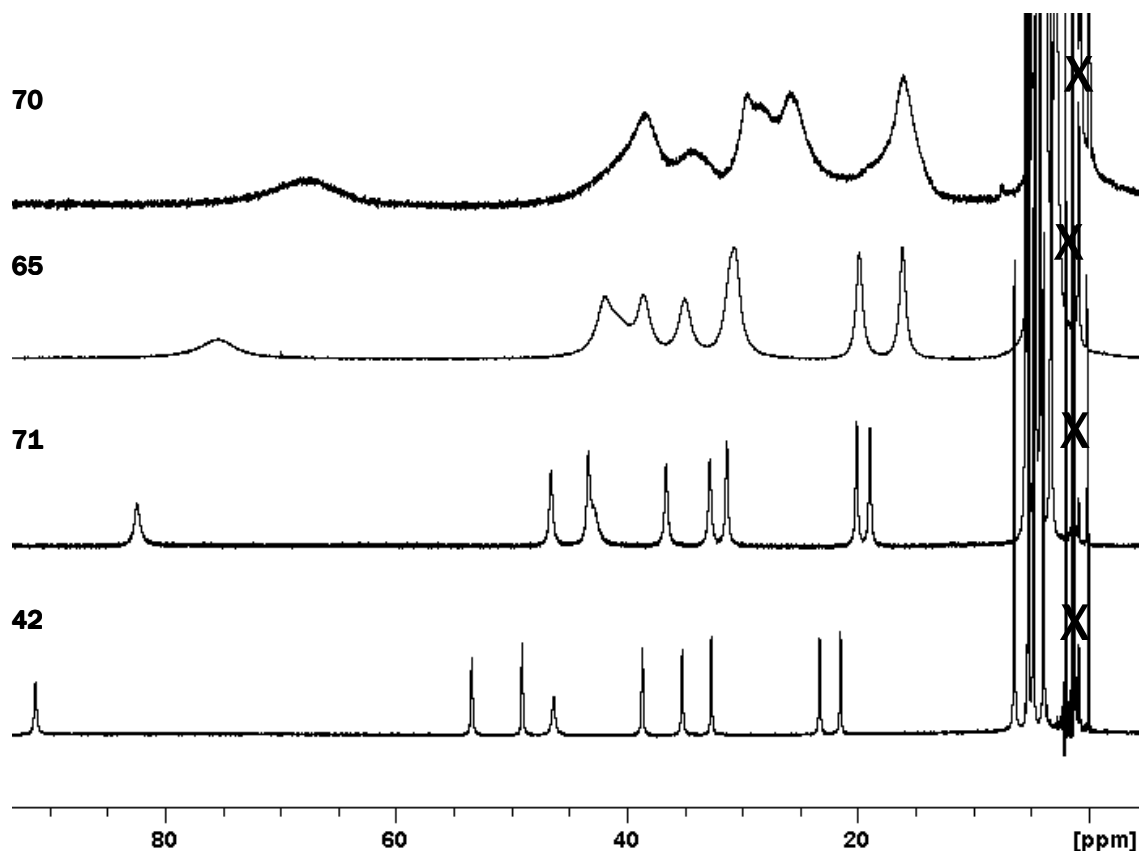


Abbildung 102: ^1H -NMR-Spektrum von OEOCorFeF (**70**), OEOCorFeCl (**65**), OEOCorFeBr (**71**) und OEOCorFeI (**42**). Verunreinigungen sind mit X gekennzeichnet (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT).

Besonders auffällig ist die extreme Verbreiterung der Linien, die im Fluorido-Komplex **70** so stark ausfällt, dass man keine einzelnen Signale mehr ausmachen kann. In den Spektren der Iodido- **42** und Bromido-Verbindung **71** beobachtet man hingegen sehr scharfe Linien. Dementsprechend konnten von den letztgenannten Komplexen zusätzlich ^1H -COSY-Spektren aufgenommen werden.

Eine mögliche Ursache für die veränderte Linienbreiten innerhalb der homologen Reihe wäre das Vorliegen einer Valenztautomerie, in deren einer Form die Spindichte hauptsächlich auf dem Eisen zentriert und in der anderen in erheblichem Ausmaß auf dem pyrrolischen Liganden lokalisiert ist. Ob es sich um eine thermische Population eines solchen π -radikalischen Zustands handelt, kann durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen untersucht werden. Sollte die

Verbreiterung tatsächlich auf die thermische Population eines π -radikalischen Zustands zurückzuführen sein, würde man erwarten, dass die Linienbreite aufgrund der geringeren Besetzung des angeregten Zustands bei tiefer Temperatur abnimmt. Gleichzeitig führt die Temperaturniedrigung zu einer Verlangsamung der Rotationen der Moleküle und damit wiederum zu verbreiterten Linien. Abbildung 103 zeigt exemplarisch das temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektrum von **65**.

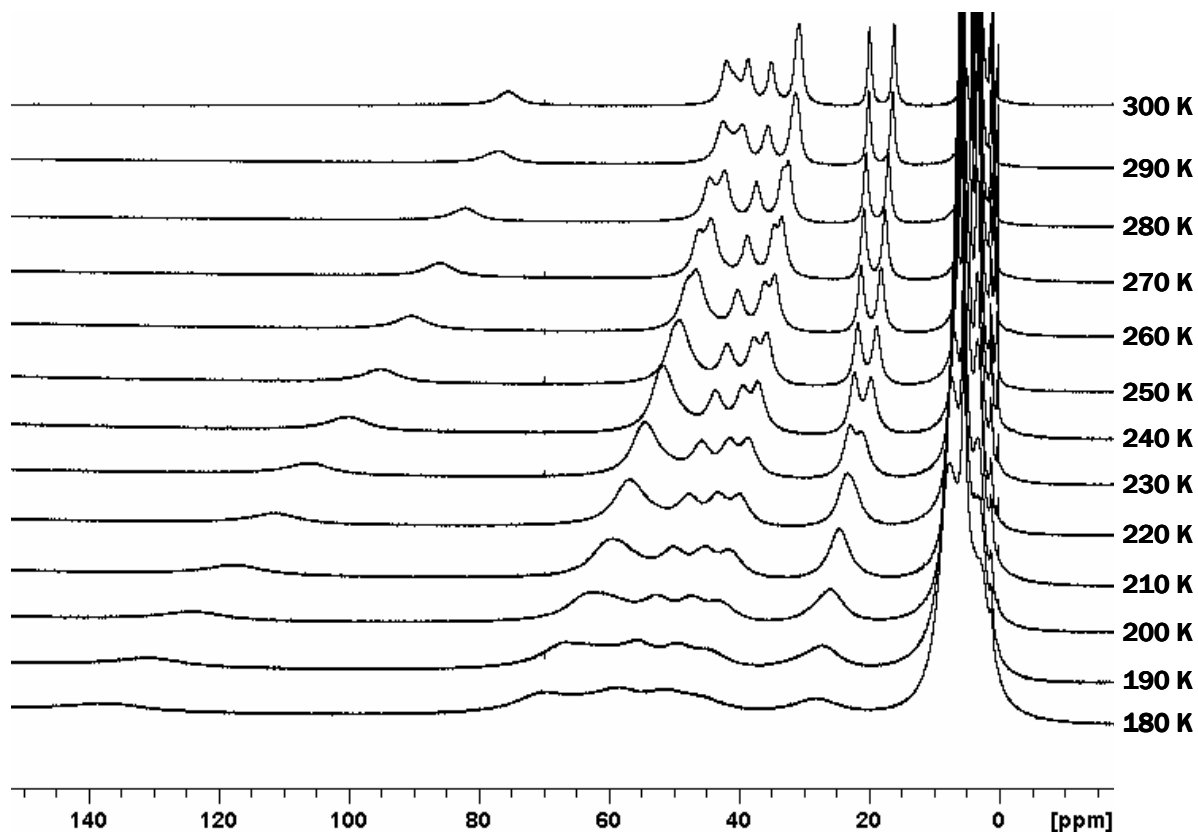


Abbildung 103: Temperaturabhängiges ^1H -NMR von OEOCorFeCl (**65**) zwischen 180 und 300 K (CD_2Cl_2 , 400 MHz, $\Delta T = 10$ K).

Aus dem direkten Vergleich der gezeigten Spektren lässt sich erkennen, dass die Tieffeldverschiebung sämtlicher Signale mit sinkender Temperatur bei gleichzeitiger Vergrößerung der Signal-Halbwertsbreite stark zunimmt. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen für ein einfaches paramagnetisches System und liefert zunächst keinen Hinweis auf die partielle Besetzung eines angeregten Zustands. Eine genauere Analyse ist jedoch möglich, wenn die erhaltenen Verschiebungen in einem sog. *Curie-Plot* gegen die inverse Temperatur aufgetragen werden. Durch Auswertung dieser graphischen Darstellung erhält man Hinweise auf ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten der untersuchten Substanz. Ein nicht-klassisches *Curie*-Verhalten kann grundsätzlich verursacht werden durch *Zeeman*-Beiträge zweiter Ordnung (SOZ), Beiträge eines angeregten Zustands zu der dipolaren Verschiebung, eingeschränkte Rotationen der Substituenten sowie Nullfeldaufspaltungsbeiträge zur dipolaren Verschiebung. Dabei führen die ersten beiden Effekte zu einem Achsenschnittpunkt der

Ausgleichsgeraden, der nicht mit dem Ursprung übereinstimmt, letztere zu einer Krümmung dieser Geraden.

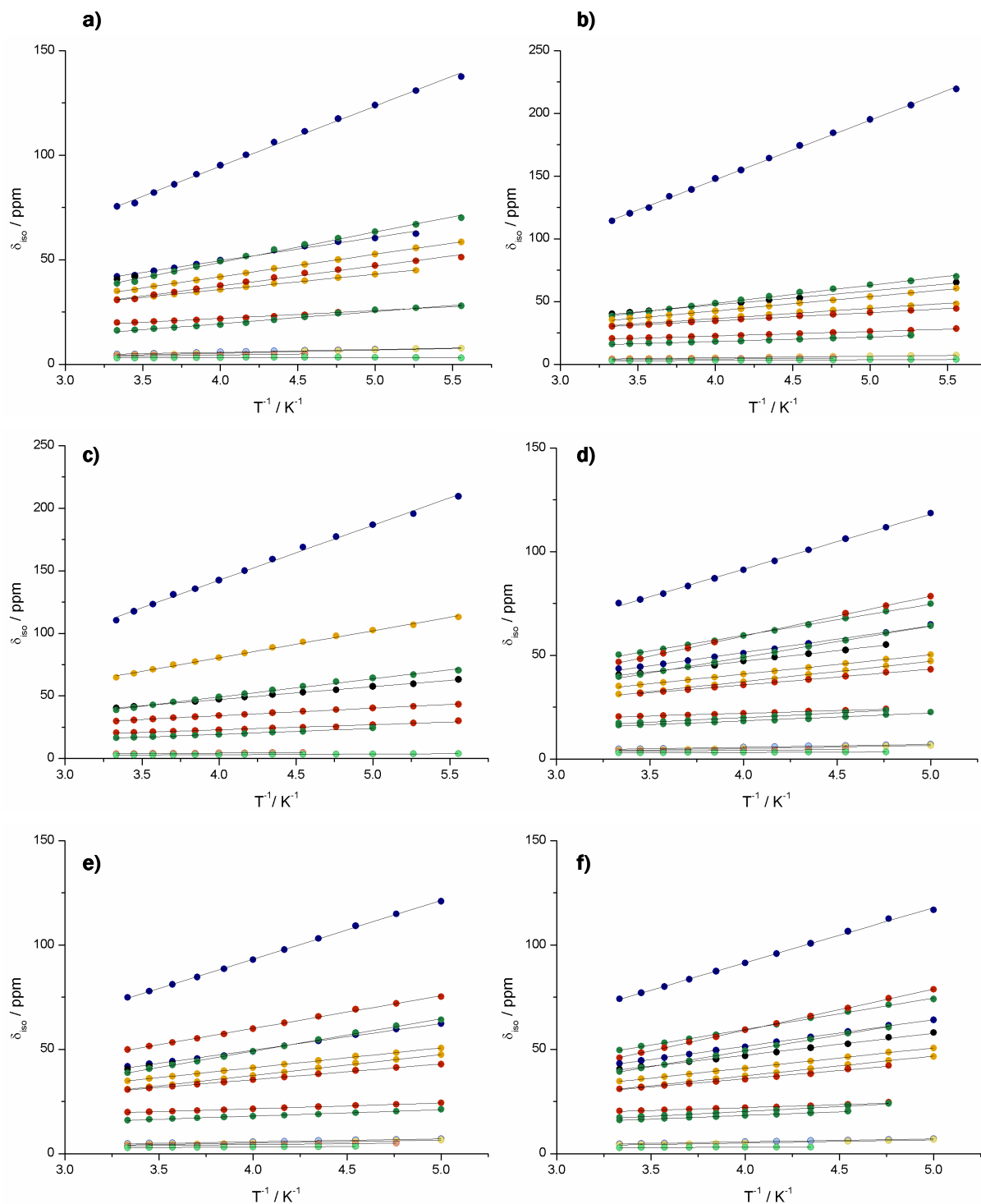


Abbildung 104: Curie-Plots der ^1H -NMR chemischen Verschiebungen von a) OEOCorFeCl (**65**), b) HEDMOCorFeCl (**78**), c) TETMOCorFeCl (**79**), d) DMHEOCorFeCl (**72**), e) HEMMOCorFeCl (**74**) und f) PETMOCorFeCl (**80**) (CD_2Cl_2 , 400 MHz, $\Delta T = 10$ K). Die Signale der zusammengehörenden Methyl- und Methylenprotonen sind in einheitlicher Farbe gekennzeichnet (\bullet = 2, 18a; \circ = 2, 18b; \bullet = 17a; \bullet = 3b, 7b; \bullet = 7a, 8a; \bullet = 7b, 8b; \bullet = 8a, 8b; \bullet = 8b, 10, \bullet = meso

In den hier beschriebenen Verbindungen findet man für sämtliche Chlorido-Komplexe lineare Ausgleichsgeraden, die jedoch keine Ursprungsgeraden darstellen (Abbildung 104). Dementsprechend können signifikante Nullfeldaufspaltungs-Beiträge zur dipolaren Verschiebung ebenso wie eingeschränkte Substituenten-Rotationen ausgeschlossen werden. Gleichzeitig liefert die Analyse Hinweise auf SOZ-Beiträge oder auch die Beteiligung angeregter Zustände an der chemischen Verschiebung.* Auf welchen dieser beiden Effekte die Abweichung vom einfachen *Curie*-Verhalten zurückzuführen ist, oder ob beide Ursachen zusammenwirken, kann alleine anhand der ^1H -NMR-Spektren nicht geklärt werden.

Vergleicht man die temperaturabhängigen ^1H -NMR-Messungen der Chlorido-Verbindungen mit denen homologer Iodido-Spezies, so stellt man fest, dass diese dem gleichen Trend folgen. So findet man für die Iodido-Komplexe eine ähnliche Linienverbreiterung mit sinkender Temperatur. Die entsprechenden *Curie*-Plots können ebenfalls durch lineare Ausgleichsgeraden beschrieben werden, die nicht durch den Ursprung verlaufen. In Abbildung 105 sind exemplarisch die *Curie*-Plots von OEOMCorFel (**42**) und TETMOCorFel (**77**) gezeigt.

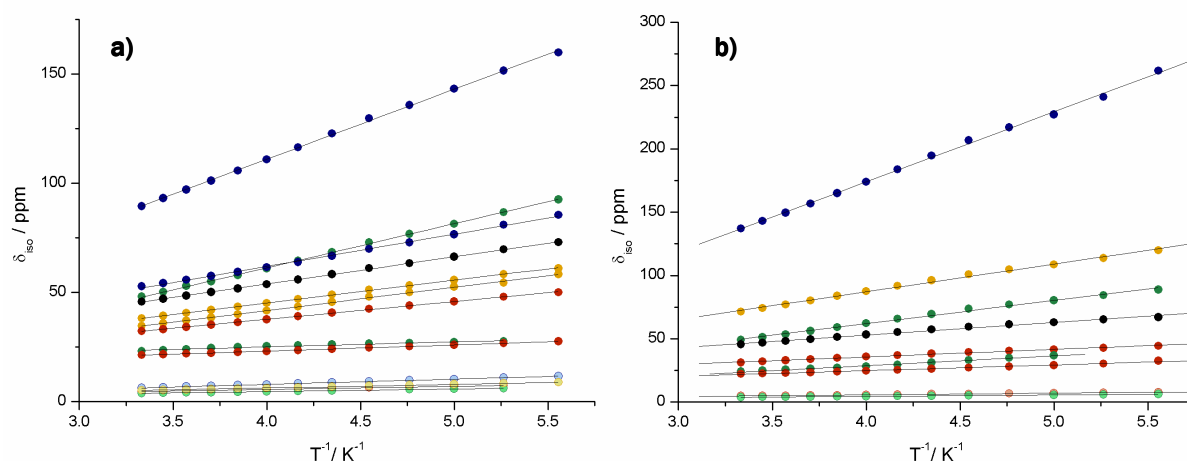


Abbildung 105: *Curie*-Plots der ^1H -NMR chemischen Verschiebungen von a) OEOMCorFel (**42**) und b) TETMOCorFel (**77**) (CD_2Cl_2 , 400 MHz, $\Delta T = 10$ K). Die Signale der zusammengehörenden Methyl- und Methylenprotonen sind in einheitlicher Farbe gekennzeichnet (= 2, 18a; = 2, 18b; = 17a; = 17b; = 7 13a; = 7 13b; = 8a 12a; = 8b 12b, = me)

Die temperaturabhängigen Darstellungen der chemischen Verschiebungen weisen für die verschiedenen Chlorido- und Iodido-Verbindungen keine signifikanten Unterschiede auf. Die dramatische Veränderung der Linienbreite in den ^1H -NMR-Spektren in der Reihe Fluorido- **70**, Chlorido- **65**, Bromido- **71** und Iodido-Komplex **42** können demnach nicht anhand der temperaturabhängigen Messungen erklärt werden.

* Angeregte Zustände führen nur dann zu einer Abweichung vom *Curie*-Verhalten, wenn diese ein anderes Spindelokalisations-Muster aufweisen als der Grundzustand. Dies ist jedoch im allgemeinen der Fall und speziell für die hier vermutete Beteiligung eines π -radikalischen Zustands zu erwarten.

Die Zuordnung der einzelnen Signale basiert auf den gleichen Grundlagen wie sie bereits für die offenkettigen Analoga diskutiert wurden. Deshalb sollen an dieser Stelle nur die Spektren gezeigt und in knapper Form erläutert werden.

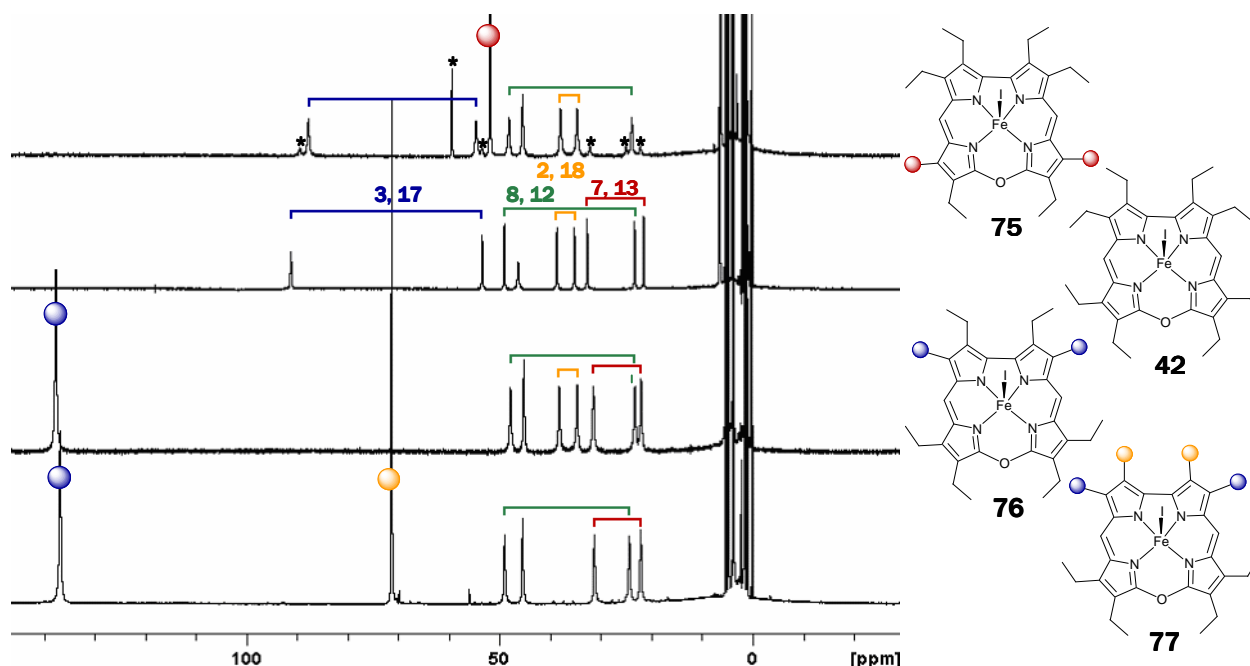


Abbildung 106: ^1H -NMR-Spektren von DMHEOCorFeI (**75**), OEOCorFeI (**42**), HEDMOCorFeI (**76**) und TMTEOCorFeI (**77**) (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT). Die mit * gekennzeichneten Signale im obersten Spektrum werden von der unsymmetrisch substituierten Verbindung Iodido-(7,12-dimethyl-2,3,8,13,17,18-hexaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) hervorgerufen.

Abbildung 106 zeigt die unterschiedlich ethylmethylsubstituierten Iodido-Verbindungen **42** und **75-77**. Im Vergleich zu den analogen offenkettigen Komplexen findet man keine signifikanten Veränderungen in der chemischen Verschiebung gleicher Positionen durch die Substitution einzelner Ethylgruppen. Speziell der Einbau von Methylgruppen in der 2,18-Position hat keine besonderen Auswirkungen auf das Spektrum. Dies ist mit der Rigidität der Oxacorrol-Komplexe zu erklären, die untereinander eine praktisch identische Struktur aufweisen, welche von geringen sterischen Veränderungen nahezu unbeeinflusst bleibt. Im Spektrum von **75** erkennt man, dass es sich erneut um eine Mischung zweier Verbindungen handelt. Wie anhand der Symmetrie ersichtlich wird, ist die Hauptspezies symmetrisch in der 7- und 13-Position methylsubstituiert. Bei der anderen Verbindung handelt es sich um den unsymmetrischen Komplex DMHEOCor'FeI, was durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Die Zuordnung der einzelnen Signale zu den verschiedenen Positionen weist dabei daraufhin, dass es beim Übergang von der offenkettigen zur makrozyklischen Verbindung zu keiner signifikanten Änderung in der Spindichteverteilung kommt. In diesem Fall kann die quantenchemisch berechnete Spindichte bzw. deren Koeffizienten an den einzelnen Positionen qualitativ korreliert werden mit der chemischen Verschiebung der Signale der entsprechenden Methylenprotonen (Abbildung 107).

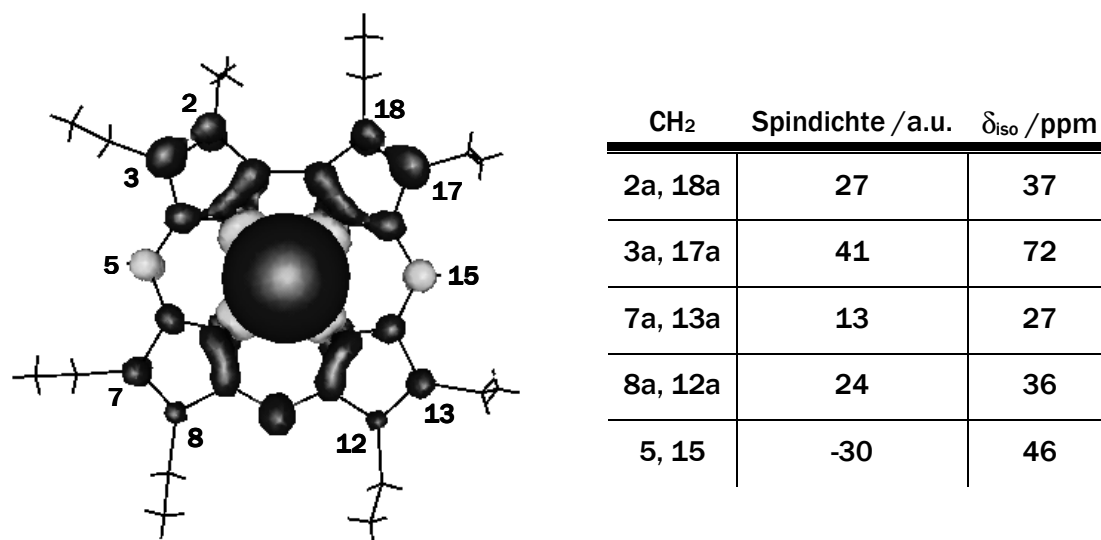


Abbildung 107: Spindichteverteilung in OEoCorFeI (**42**) berechnet für den intermediate spin-Zustand (B3LYP/SV(P)) sowie mittlere chemische Verschiebung der Signale der Methylenprotonen im ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz, RT).

In Abbildung 107 ist die Spindichteverteilung in dem OEoCorFeI-Komplex (**42**) graphisch dargestellt. Betrachtet man zunächst die ethylsubstituierten Positionen 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 und 18, so weist die Spindichte für alle Kohlenstoffatome das gleiche (positive) Vorzeichen auf. Die Größe nimmt dabei in der Reihenfolge 3, 17 > 2, 18 > 7, 13 > 8, 12 ab. Vergleicht man damit die mittlere chemische Verschiebung der einzelnen Methylengruppen, so sinkt diese in der gleichen Reihenfolge. Die *meso*-Kohlenstoffatome weisen wie auch bei den offenkettigen Komplexen eine negative Spindichte auf. Das eigentlich den Methylenprotonen entgegengesetzte Vorzeichen der chemischen Verschiebung wird deshalb erneut umgekehrt und liefert auch für diese Protonen eine Tieffeldverschiebung.

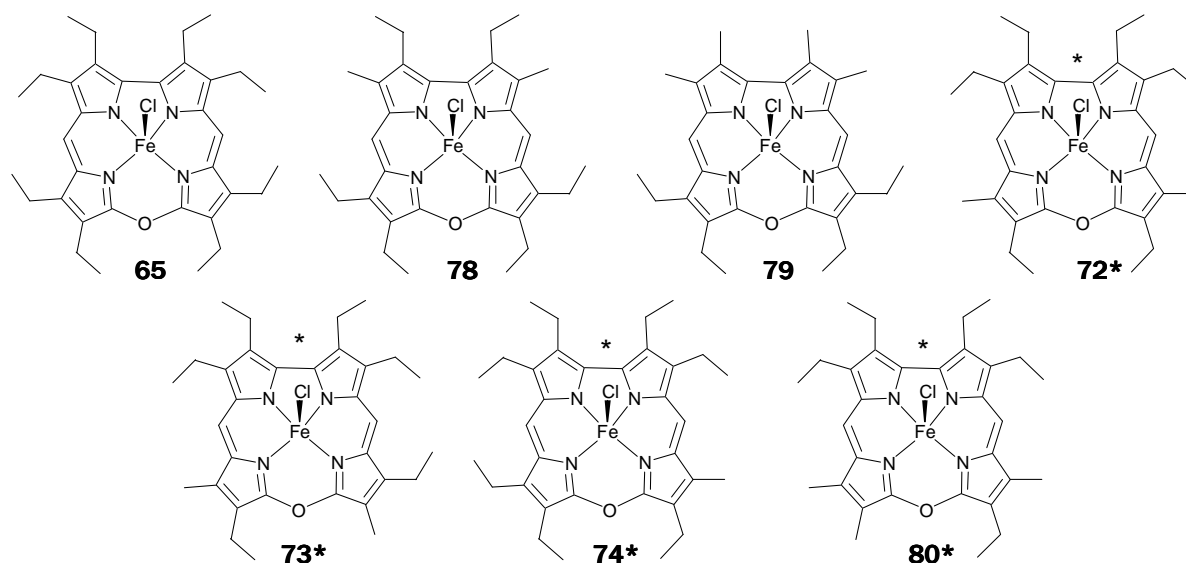


Abbildung 108: Verschiedene Substitutionsmuster der synthetisierten Chlorido-Oxacorrolato-Eisen(III)-Komplexe. Die mit * markierten Verbindungen konnten nur in Mischungen erhalten werden.

Um den Trend innerhalb der homologen Reihe zu überprüfen, wurden die Chlorido-Derivate **65**, **72-74** und **78-80** synthetisiert und untersucht. Einen Überblick über diese Verbindungen gibt Abbildung 108. Für den unsymmetrischen Komplex **74** sollte man aufgrund der Symmetrie theoretisch zwei Signale für jede Methylengruppe detektieren, d.h. insgesamt 14 Signale. Die Substitution einer Ethyl- durch eine Methylgruppe ruft jedoch nur sehr geringe elektronische Veränderungen des Systems hervor. Zusammen mit der großen Linienbreite führt das dazu, dass jeweils zwei Signale der beiden Dipyrrin-Einheiten zu einem Signal zusammenfallen. Für den methylheptaethylsubstituierten Komplex **74** ist demzufolge ein Spektrum analog dem des octaethylsubstituierten Derivats **65** zu erwarten, in dem die Signale der Methylengruppe in Position 7,13 auf die Hälfte der Intensität reduziert sind. Vergleicht man damit das tatsächlich gemessene Spektrum, so findet man neben der beschriebenen Hauptspezies noch eine weitere Verbindung, die sich durch Vergleich mit den bereits zugeordneten ^1H -NMR-Spektren und in Übereinstimmung mit massenspektrometrischen Untersuchungen als Komplex **73** herausstellt. Ähnlich verhält es sich mit Verbindung **80**. Diese sollte aufgrund der gleichen Überlegungen ein zu HEDMOCorFeCl (**72**) analoges Spektrum aufweisen, in dem die Signale der Methylengruppe in Position 8,12 auf die Hälfte an Intensität reduziert sind. Auch in diesem Fall zeigt sich, dass das isolierte Produktgemisch ein Spektrum liefert, das dem von HEDMOCorFeCl (**72**) sehr ähnlich ist (Abbildung 109c und d). Wie zu erwarten, sind hierbei die Signale der Protonen in Position 7,13 (16.6 und 31.4 ppm) deutlich kleiner, die der Verbindung **80** zuzuordnenden Signale bei 46.8 und 17.7 ppm entsprechend größer (Abbildung 109).

Ein Abschätzen der Produktverhältnisse anhand der gezeigten ^1H -NMR-Spektren ist insofern schwierig, als aufgrund der großen Linienbreite und der Ähnlichkeit der Verbindungen die Signale sehr stark überlagern und nicht mehr klar voneinander getrennt werden können. Zudem kann nicht sichergestellt werden, ob als Nebenprodukt der Darstellung von **74** und **80** lediglich die unsymmetrische Verbindung **73** anfällt, oder auch der symmetrische Komplex **72**. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen zwar die Bildung einer heptaethylmonomethylsubstituierten bzw. einer pentaethyltrimethylsubstituierten Verbindung ebenso wie das Vorliegen einer Hexaethyldimethyloxacorrolato-Eisen(III)-Spezies bei **74** bzw. **80** an, jedoch liefert diese Methode keine Aussage über die Positionen der einzelnen Substituenten.

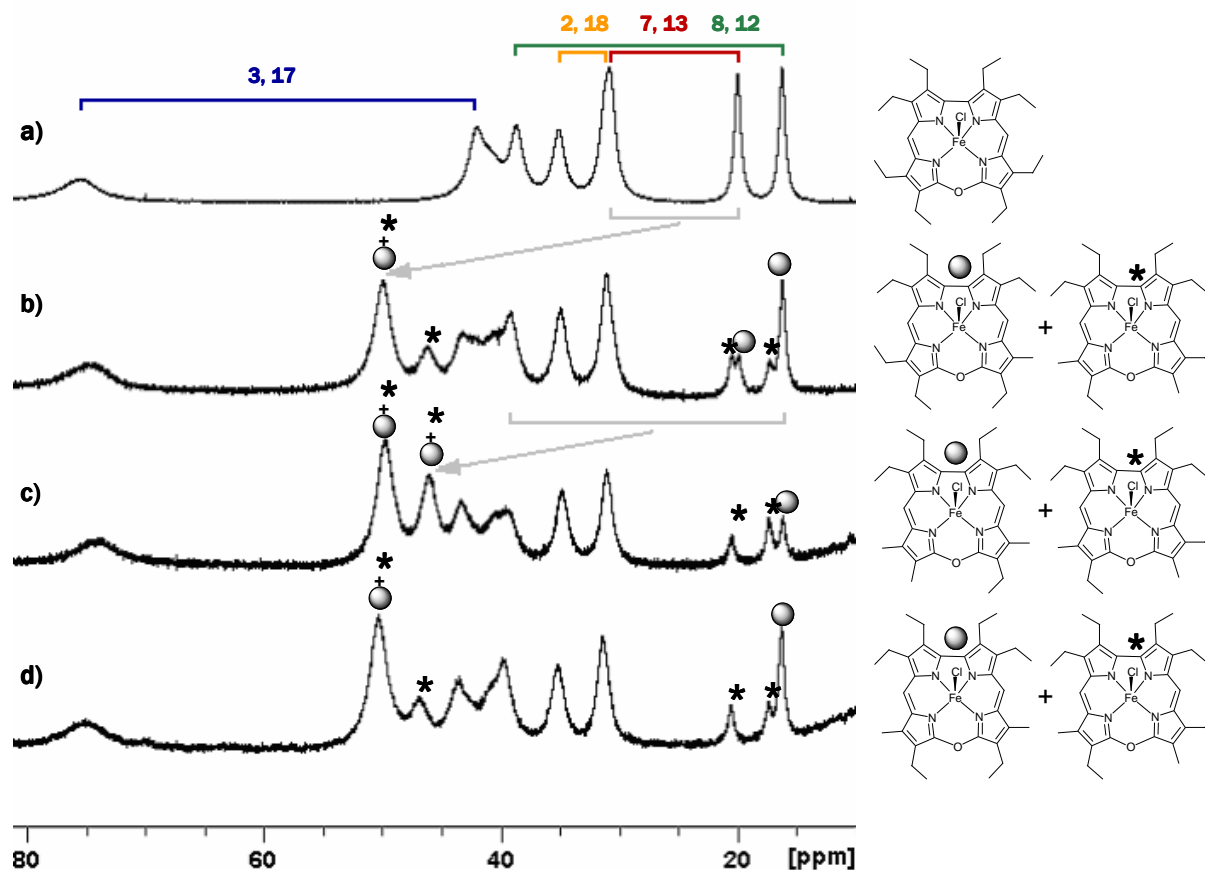


Abbildung 109: ^1H -NMR-Spektren der Ansätze von Verbindung a) OEOMCorFeCl (**65**), b) HEMMOMCorFeCl (**74**), c) PETMOMCorFeCl (**80**) und d) DMHEOMCorFeCl (**72**). Die zusammengehörigen Signale einer Methylengruppe sind durch farbige Klammern markiert. Einzelne Signale der Hauptverbindung sind mit Kugeln, die des Nebenprodukts mit Stern gekennzeichnet.

SQUID-Magnetometrie

Für eine eingehendere Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der gezeigten Verbindungen im Festkörper wurden auch für diese Substanzklasse Suszeptibilitäts-messungen durchgeführt. In Abbildung 110 sind die gemessenen $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen T Kurven für die vier Homologe dargestellt. In allen vier Fällen erhält man nahezu perfekte Ursprungsgeraden ähnlicher Steigung. Demzufolge handelt es sich um reine Paramagneten, die mit dem einfachen Curie-Gesetz beschrieben werden können. Die Anpassungen der Datensätze liefert für die gezeigten Verbindungen effektive magnetische Momente von 3.85 bis 4.02 μ_{B} . Dies entspricht recht gut dem Wert von 3.88 μ_{B} , den man nach der spin only-Formel für drei ungepaarte Elektronen erhält.* Im Festkörper weisen die Verbindungen demnach einen intermediate spin-Grundzustand auf.

* Die geringen Abweichungen sind vermutlich auf Wägefehler und geringe Bahnanteile zurückzuführen.

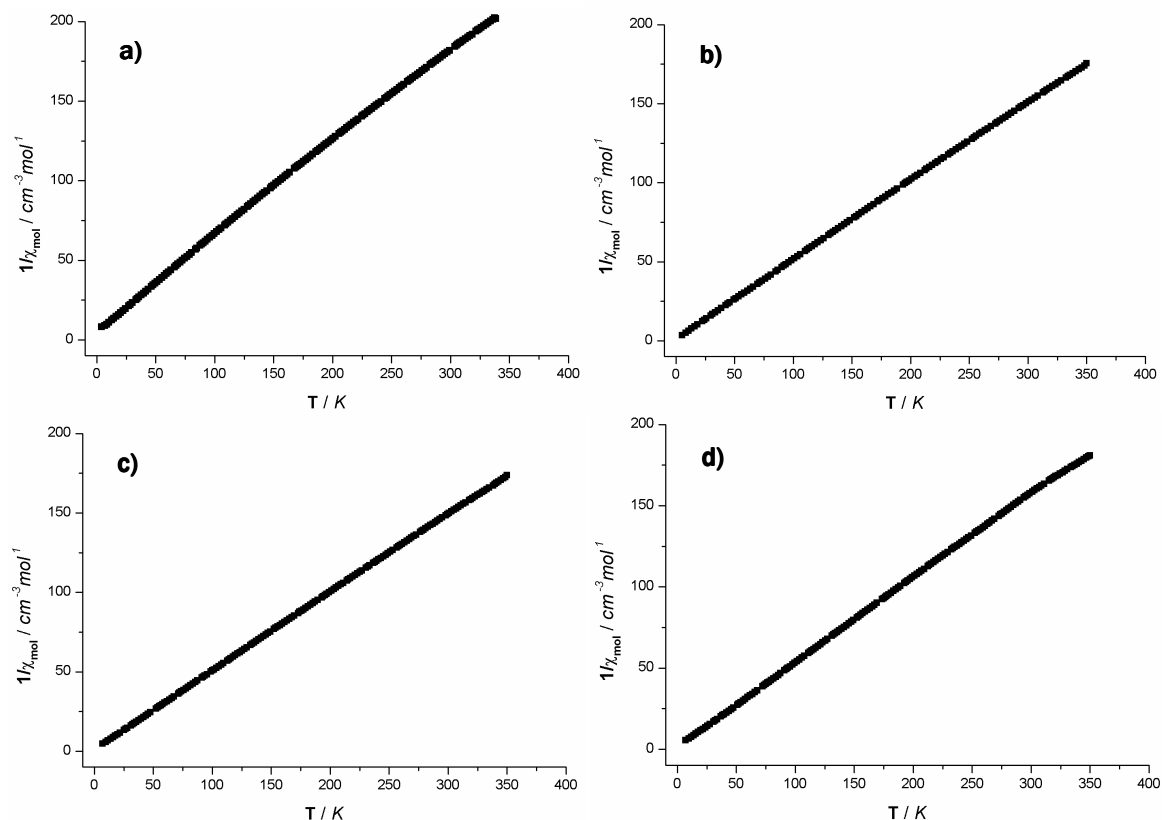


Abbildung 110: Auftragung der inversen molaren Suszeptibilität der Verbindungen a) OE0CorFeF (70), b) OE0CorFeCl (65), c) OE0CorFeBr (71) und d) OE0CorFeI (42) gegen die Temperatur.

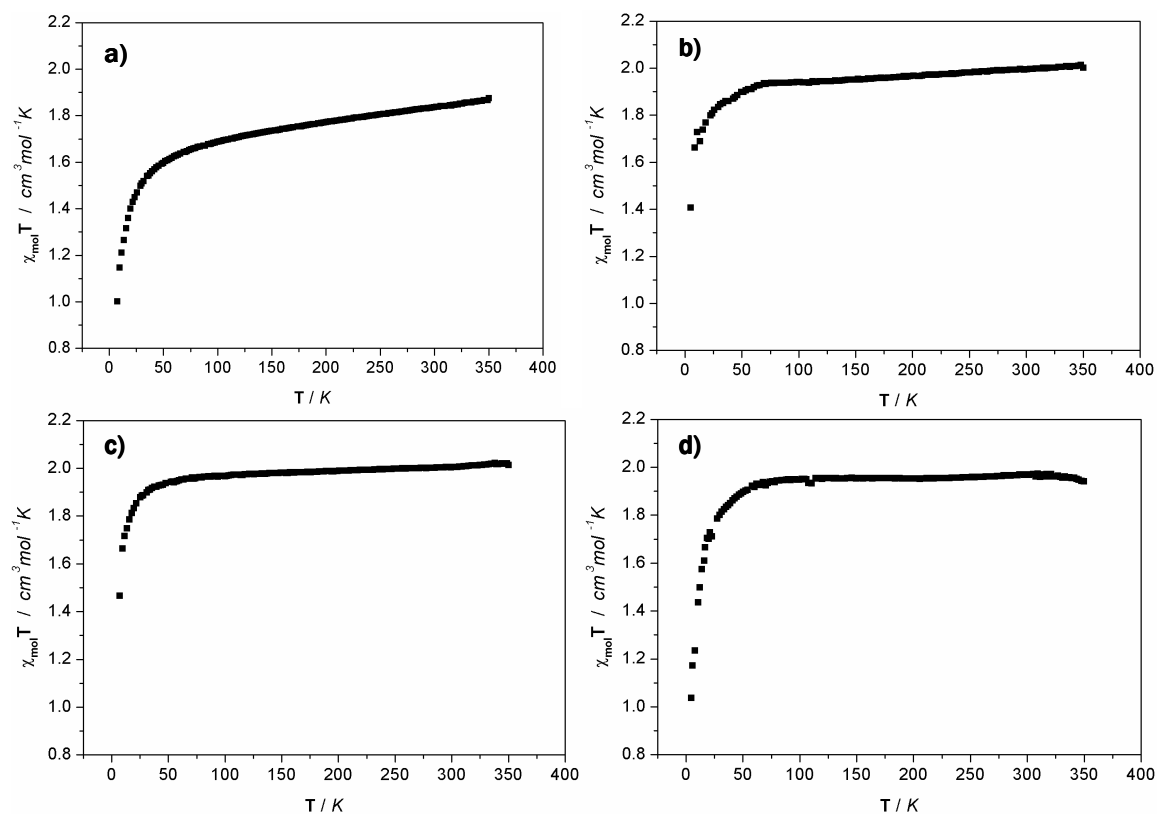


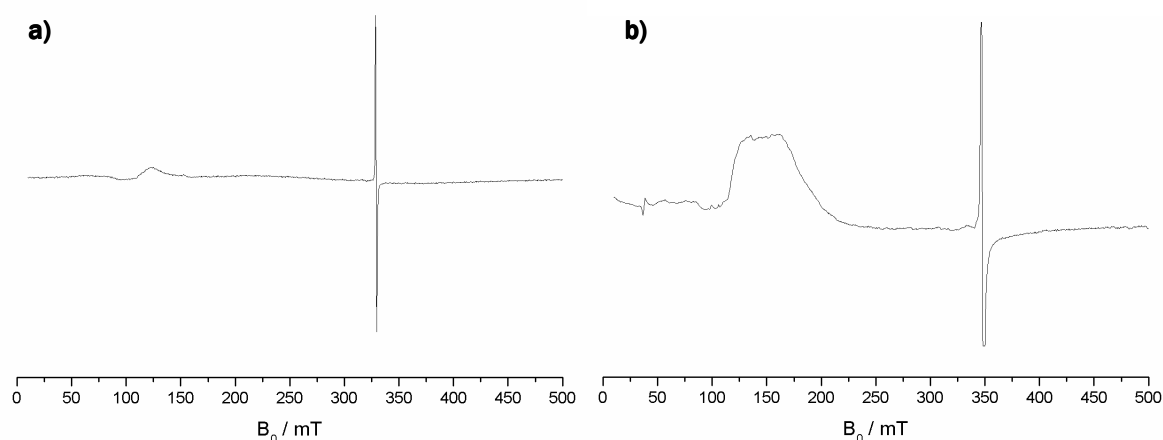
Abbildung 111: Auftragung des Produkts aus molarer Suszeptibilität und der Temperatur der Verbindungen OE0CorFeF (70), OE0CorFeCl (65), OE0CorFeBr (71) und OE0CorFeI (42) gegen die Temperatur.

Bei näherer Betrachtung der Messergebnisse in der Auftragung von $\chi_{\text{mol}}T$ gegen T fällt zudem auf, dass die Steigung der Kurven ab 100 K innerhalb der Reihe **70-65-71-42** kontinuierlich abnimmt und im Falle des Iodido-Komplexes auf nahezu null zurückgeht. Ein solches Verhalten kann dahingehend interpretiert werden, dass in allen Verbindungen ein angeregter high spin-Zustand existiert, der sich innerhalb der Reihe jedoch energetisch immer weiter vom Grundzustand entfernt. Die bereits sehr geringe Population dieses Zustands im Falle des Fluorido-Komplexes würde damit zu den schwereren Homologen hin immer weiter abnehmen und für den Iodido-Komplex im gemessenen Temperaturbereich nicht mehr sichtbar sein.

Aufgrund der Rigidität des makrozyklischen Liganden ist eine Vergleichbarkeit von Festkörper- und Lösungs-Messungen zwar wahrscheinlicher als im Fall der offenkettigen Derivate, jedoch nicht absolut sichergestellt. Aus diesem Grund wurden zusätzlich EPR-Messungen durchgeführt.

EPR-Spektroskopie

Wie bereits in dem vorangegangenen Abschnitt anhand von ^1H -NMR-Spektren dargelegt wurde, weist die Verbindungsklasse der Oxacorrolato-Eisen(III)-Komplexe eine sehr ungewöhnliche Elektronenstruktur auf, die jedoch innerhalb der homologen Reihe einem klaren Trend zu folgen scheint. Um der Ursache für die ungewöhnliche Verbreiterung der Signale im ^1H -NMR auf den Grund zu gehen, wurden von den vier Halogenido-Octaethyloxacorrolato-Eisen(III)-Komplexen **70**, **65**, **71** und **42** EPR-Spektren aufgenommen. Durch die zusätzliche Untersuchung der verschiedenen Methyl-Derivate der Chlorido- und Iodido-Verbindungen konnte zudem sichergestellt werden, dass die gefundenen Spektren für den jeweiligen Halogenido-Komplex typisch sind und kein zufälliger Trend aufgrund von Verunreinigungen o.ä. beobachtet wurde. Die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist speziell für diese Verbindungsklasse essentiell für die Aufnahme guter EPR-Spektren. Da alle anderen analytischen Untersuchungen in Lösung in Dichlormethan erfolgten, wurden die EPR-Spektren ebenfalls von Dichlormethanlösungen der Substanzen aufgenommen. Abbildung 112 zeigt die so erhaltenen Spektren.



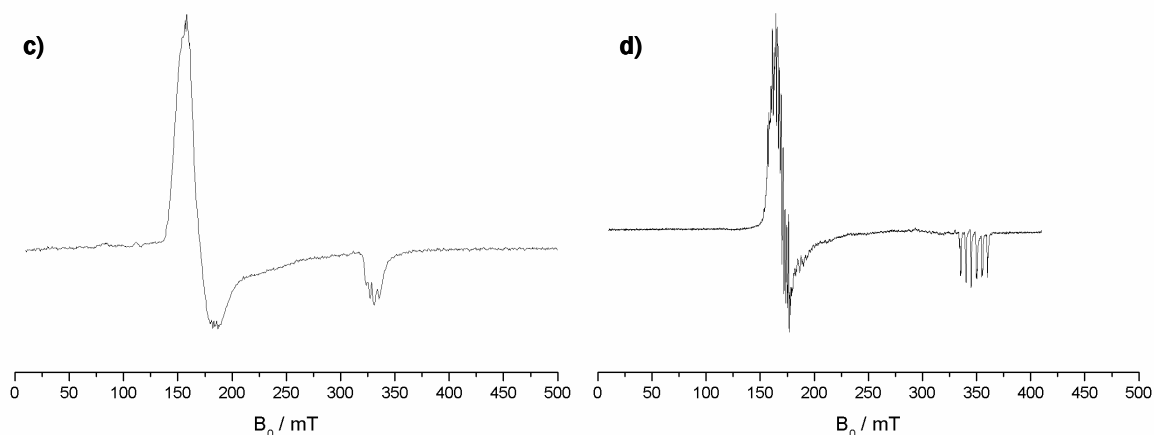


Abbildung 112: EPR-Spektren der Verbindungen a) OEOPCorFeF (**70**), b) OEOPCorFeCl (**65**), c) OEOPCorFeBr (**71**) sowie d) OEOPCorFeI (**42**) (CH_2Cl_2 , 9.2 GHz, 4 K).

Wie bereits im Spektrum des Thiacorrol-Komplexes **55** beobachtet, findet man auch in diesem Fall starke Störungen, die vermutlich auf die Bildung eines schlechten Glases zurückzuführen sind. So nimmt die Feinstruktur der Signale für die g_1/g_2 -Komponenten innerhalb der Reihe deutlich zu, was nicht mit Hyperfeinkopplungen erklärt werden kann, sondern ausschließlich ein Messartefakt darstellt. Auch die Spektren von Fluorido- **70** und Chlorido-Verbindung **65** zeigen einen ungewöhnlichen Habitus, dessen Herkunft ungewiss ist. Aus diesem Grund wurden unterschiedliche Lösungsmittelgemische getestet, von denen sich die 1.2/1-Mischung aus Dichlormethan und Chloroform für **65**, **71** und **42** als weitgehend optimal herausstellte. Der einzige Nachteil der Verwendung von Chloroform zeigt sich in den Spektren der Fluorido-Verbindung **70**, die sich in der angegebenen Mischung zu großen Teilen zersetzt. Die Verwendung anderer Lösungsmittel oder die direkte Darstellung der Verbindung im EPR-Röhrchen brachte keine Verbesserung. Für eine Diskussion der Trends innerhalb der homologen Reihe wird daher für die Fluorido-Verbindung auf das Spektrum in Dichlormethan zurückgegriffen. Abbildung 113 zeigt die EPR-Spektren von OEOPCorFeCl (**65**), OEOPCorFeBr (**71**) und OEOPCorFeI (**42**) in der Dichlormethan-Chloroform-Mischung.

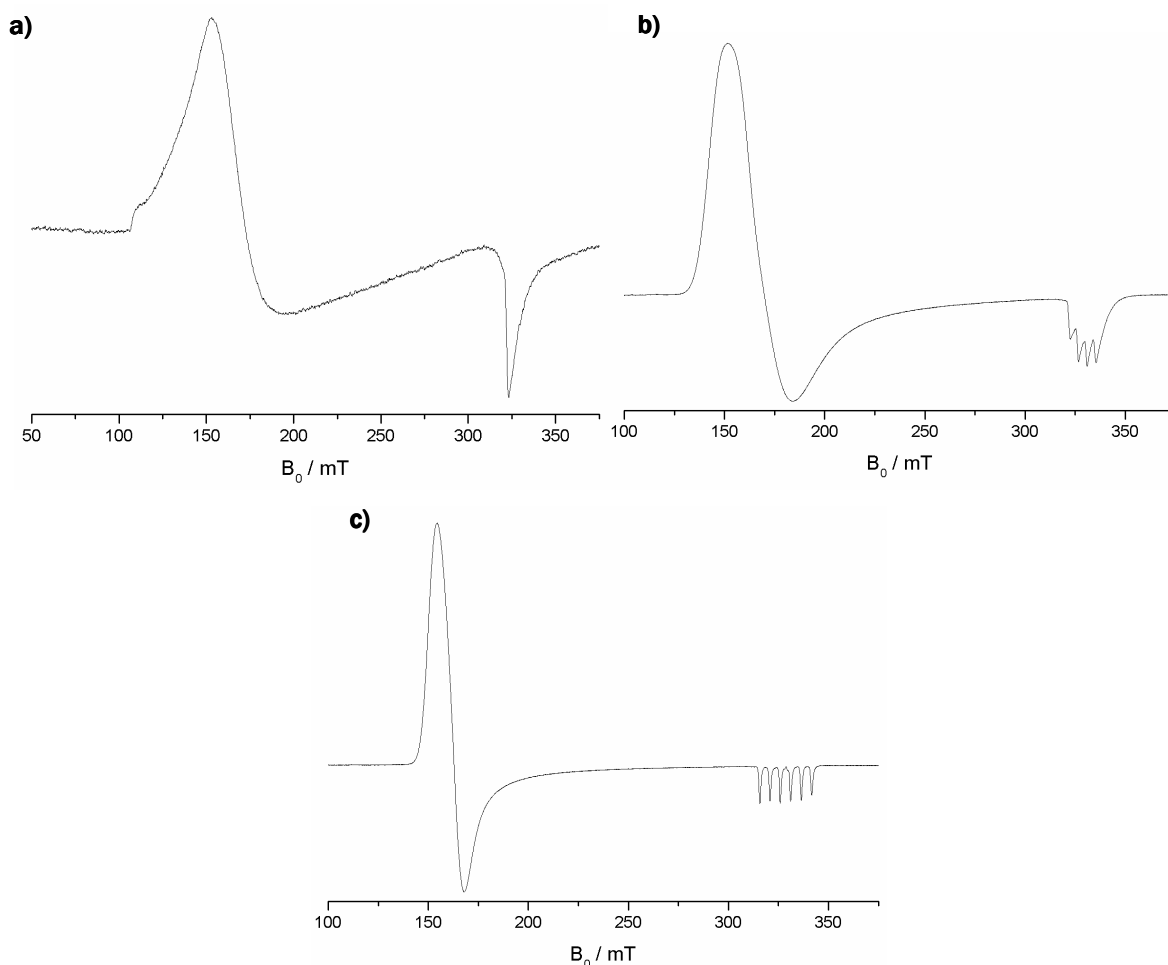


Abbildung 113: EPR-Spektren der Verbindungen a) OEOPCorFeCl (**65**), b) OEOPCorFeBr (**71**) sowie c) OEOPCorFeI (**42**) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 1.2/1, 9.2 GHz, 4K).

An den Spektren des Iodido-Komplexes **42** erkennt man sehr deutlich, dass die Struktur, die sich über das ganze in Dichlormethan aufgenommene Spektrum zieht, in der Lösungsmittelmischung vollständig verschwunden ist. Nur die Hyperfeinstruktur der g_3 -Komponente ist in den Spektren der höheren Homologen **71** und auch **42** noch vorhanden und ungewöhnlich gut aufgelöst.

Vergleicht man die in den unterschiedlichen Lösungsmitteln erhaltenen Spektren, so zeigt sich, dass der g -Wert sich nicht verändert. Auch phänomenologisch sind die Spektren sehr ähnlich, wenn man von der Struktur der Spektren in Dichlormethan absieht. Ein Vergleich des Fluorido-Spektrums mit denen der höheren Homologen erscheint also trotz des anderen Lösungsmittels unproblematisch.

Betrachtet man zunächst die Spektren von OEOPCorFeF (**70**) und OEOPCorFeCl (**65**) in Dichlormethan, so tritt als signifikantes Merkmal das scharfe Signal bei einem g -Wert von 2.00 hervor. Aufgrund der Linienbreite und des g -Wertes kann davon ausgegangen werden, dass es

sich um ein organisches Radikal handelt.* Um sicherzustellen, dass dieses Signal nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, wurden beide Substanzen mehrfach umkristallisiert und vermessen. Zudem wurden die Methyl-Derivate ebenfalls EPR-spektroskopisch untersucht, wobei jeweils identische Spektren erhalten wurden. Dieses Signal scheint also ganz offensichtlich von den Verbindungen selbst erzeugt zu werden. Zusätzlich zu diesem Signal findet man noch ein weiteres, welches anhand der g-Werte und der großen Linienbreite eine (oder mehrere) Verbindung(en) mit hoher Spindichte am Eisenzentrum andeutet. Die geschätzten g-Werte sind dabei in der Fluorido-Verbindung **70** größer als in dem entsprechenden Chlorido-Komplex **65** (Tabelle 26). Zudem nimmt die relative Intensität dieses Signals im Spektrum der Chlorido-Verbindung **65** deutlich zu. Vergleicht man diese Spektren nun mit denen der höheren Homologe, so setzt sich der Trend in der Reihe weiter fort. Dabei verschwindet das radikalische Signal bereits im Spektrum des Bromido-Komplexes **71** und ist auch im Spektrum von OEOCorFeI (**42**) nicht zu finden. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Signals bei ca. 150 mT deutlich zu. Innerhalb der Reihe nimmt außerdem die Rhombizität sehr stark ab, sodass man für den Iodido-Komplex **42** relative scharfe Signale erhält. Etwas überraschend ist an dieser Stelle der Befund, dass die Feinstruktur im Spektrum in dieser Reihe ebenfalls deutlich zunimmt, sodass ein Auslesen des g-Wertes in der Iodido-Verbindung **42** sehr schwierig ist.

Vergleicht man die Spektren in Dichlormethan mit denen aus dem Lösungsmittelgemisch, so findet man in der Reihe OEOCorFeCl (**65**) - OEOCorFeBr (**71**) - OEOCorFeI (**42**) die gleichen Trends. Die Spektren sind jedoch deutlich schärfer, was eine Interpretation sehr vereinfacht. Im Spektrum der Chlorido-Verbindung **65** in der Mischung Dichlor-methan/Chloroform erkennt man neben der ausgesprochen großen Verbreiterung des Signals bei 150 mT eine zusätzliche Schulter, die in den Spektren der höheren Homologen nicht vorhanden ist. Diese weist einen g-Wert von 5.89 auf, was auf die Gegenwart einer zweiten Eisen-Spezies hindeutet. Zudem findet man in Übereinstimmung mit dem Spektrum in Dichlormethan das Signal der g₃-Komponente überlagert mit einem schwachen radikalischen Signal. Dieses Signal ist besonders deutlich in der zweiten Ableitung des Spektrums zu erkennen (Abbildung 114a).

Tabelle 26: g-Werte der vier Oxacorrol-Komplexe OEOCorFeF (**70**), OEOCorFeCl (**65**), OEOCorFeBr (**71**) und OEOCorFeI (**42**) in zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln (9.2 GHz, 4 K). In dem ersten Spektrum kann der g₃-Wert wegen Überlagerung mit dem radikalischen Signal nicht bestimmt werden. *Da das Signal des organischen Radikals nicht klar von der g₃-Komponente getrennt werden kann, ist hier der mittlere Wert angegeben.

	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂ / CHCl ₃

* Für signifikante Beiträge eines Schweratoms würde man eine deutlich verkürzte Relaxationszeit T_e, die wiederum zu einer Signalverbreiterung der Linien führt, sowie von 2.0023 abweichende g-Werte erwarten.

	g_1	g_2	g_3 (Radikal)	g_1	g_2	g_3 (Radikal)
OEOPCorFeF (70)	9.15	4.77	- (2.00)	-	-	-
OEOPCorFeCl (65)	5.32	3.70	2.02 (2.00)	5.89,	3.88	2.04*
OEOPCorFeBr (71)	3.99		2.00 (-)	4.35	3.99	2.00 (-)
OEOPCorFeI (42)	4.09		2.01 (-)	4.21	4.29	2.00 (-)

Die Spektren der beiden höheren Homologen zeigen hingegen keinerlei ungewöhnliche Signale. Die g -Tensoren sind annähernd axialsymmetrisch, wobei in der zweiten Ableitung eine Aufspaltung der g_{\perp} -Komponente in g_1 und g_2 erkennbar wird, die für die Bromido-Spezies **71** deutlicher ausfällt als für die Iodido-Verbindung **42** (Abbildung 114b).

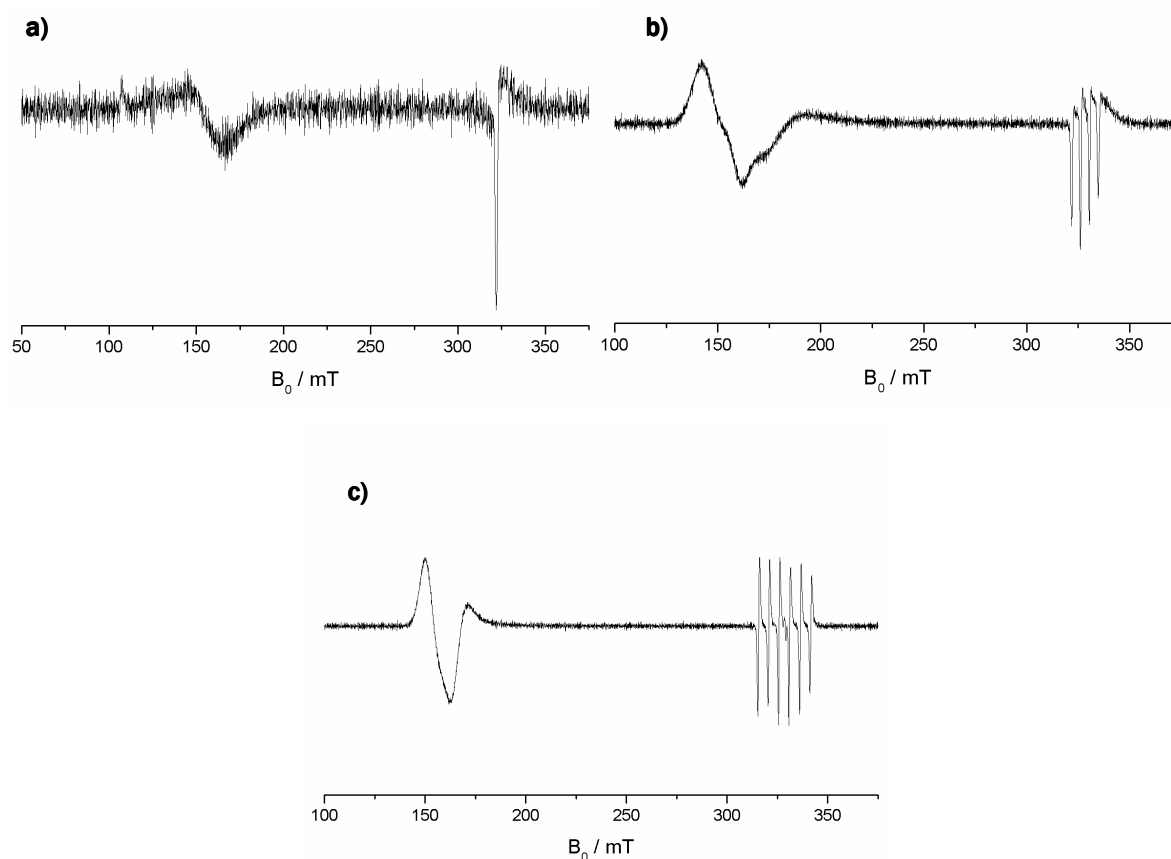


Abbildung 114: EPR-Aufnahmen von a) OEOPCorFeCl (**65**), b) OEOPCorFeBr (**71**) und c) OEOPCorFeI (**42**) in der 2. Ableitung des Absorptionsspektrums ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 1.2/1, 9.2 GHz, 4K).

Die ausgelesenen g -Werte von $g_1 = 4.35$, $g_2 = 3.99$, $g_3 = 2.00$ (**71**) und $g_1 = 4.21$, $g_2 = 4.17$, $g_3 = 2.00$ (**42**) bestätigen die Multiplizität von vier, was einem intermediate spin-Grundzustand entspricht. In beiden Spektren erkennt man zudem eine sehr deutliche Hyperfeinstruktur der g_3 -Komponente. Die erkennbare Quartett- bzw. Sextett-Struktur zeigt eine starke Kopplung mit einem Kern des Spins $I = 3/2$ bzw. $I = 5/2$ an. Zusammen mit den Kopplungskonstanten von $a_{\text{Br}} = 42$ G und $a_{\text{I}} = 52$ G bestätigt dieser Befund die Bindung des Bromido- bzw. Iodido-Liganden in

axialer Position. Die Tatsache, dass lediglich die g_3 -Komponente diese Aufspaltung zeigt und die Kopplungskonstanten zudem sehr groß sind, lassen den Schluss zu, dass in dieser Verbindungsklasse das Koordinatensystem des g -Tensors weitestgehend mit dem Molekül-Koordinatensystem übereinstimmt. Das ist ein entscheidender Unterschied zu den offenkettigen Spezies (Kapitel 2.1.2), zeigt jedoch gleichzeitig die Nähe zu den entsprechenden Porphyrin-Analoga, für die eine solche Übereinstimmung in der Literatur^[62] beschrieben ist.

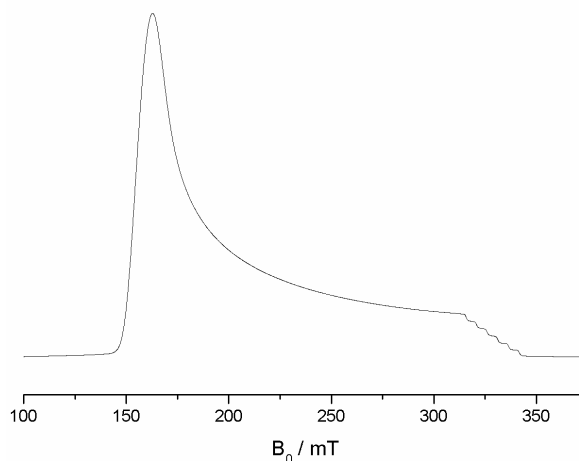


Abbildung 115: Absorptions-EPR-Spektrum von OEOPCorFeI (**42**) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 1.2/1, 9.2187 GHz, 4K).

Als Highlight soll an dieser Stelle noch das Absorptionsspektrum der Iodido-Verbindung **42** präsentiert werden, in welchem bereits die Hyperfeinstruktur in Form einer Treppe erkennbar ist. Normalerweise ist diese Kopplung erst in der ersten oder zweiten Ableitung sichtbar, da größere Linienbreiten in Kombination mit einer kleineren Kopplungskonstante zu einer deutlich geringeren Auflösung führen.

Mößbauer-Spektroskopie

Für die Verbindungen OEOPCorFeCl (**65**), OEOPCorFeBr (**71**) und OEOPCorFeI (**42**) wurden ebenfalls Mößbauer-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 116 gezeigt. Von dem Fluorido-Komplex **70** liegen zu diesem Zeitpunkt noch keine Daten vor, entsprechende Messungen sind in Arbeit.

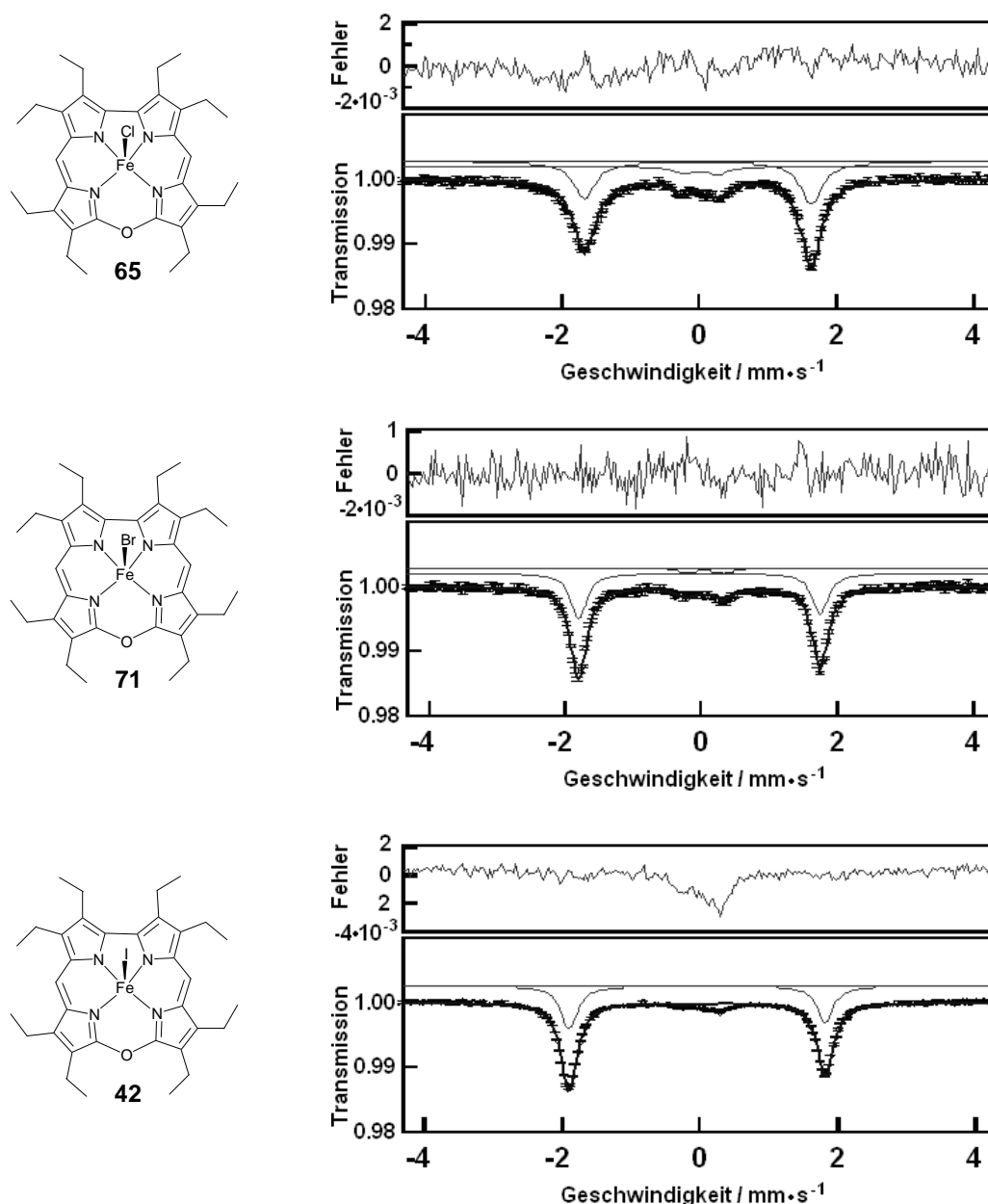


Abbildung 116: Mößbauer-Spektren polykristalliner Proben der Verbindungen OEOPorFeCl (**65**) OEOPorFeBr (**71**) und OEOPorFeI (**42**) bei Raumtemperatur.

Man erkennt eine große Ähnlichkeit zu den Spektren der analogen offenkettigen Verbindungen. Ein breites Dublett mit einer großen Quadrupolaufspaltung dominiert in allen drei Fällen das Spektrum. Zudem erkennt man ein kleineres Dublett-Signal, dessen Quadrupolaufspaltung geringer ist als die der Hauptspezies. Zudem ist im Fall von OEOPorFeCl (**65**) eine Asymmetrie beider Dubletts zu erkennen, welche vermutlich auf Relaxationseffekte zurückzuführen ist. Diese Verzerrung ist jedoch gering und wurde in der Spektrenanpassung nicht berücksichtigt. In Tabelle 27 sind die verschiedenen charakteristischen Parameter der einzelnen Verbindungen aufgelistet.

Tabelle 27: Mößbauer-Parameter der vier Halogenido-Oxacorrolato-Eisen(III)-Verbindungen bei RT, korrigiert gegen α -Eisen. H bezeichnet das Hauptsignal, N das kleinere Signal.

		rel. Intensität	Linienbreite /mm·s ⁻¹	δ_{iso} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹
OEOCorFeCl - H	(65)	1	0.38	0.09	3.30
OEOCorFeCl - N		0.16	0.35	0.13	0.50
OEOCorFeBr - H	(71)	1	0.28	0.08	3.55
OEOCorFeBr - N		0.19	0.40	0.16	0.54
OEOCorFeI - H	(42)	1	0.30	0.06	3.71
OEOCorFeI - N		0.13	0.33	0.13	0.51

Vergleicht man die Größen δ_{iso} und ΔE_Q mit Literaturwerten^[91], so befinden sich die Hauptkomponenten aller Verbindungen im Bereich typischer intermediate spin-Eisen(III)-Komplexe. Diese zeichnen sich allgemein durch sehr große Quadrupolaufspaltungen bei gleichzeitig geringen Isomerieverschiebungen aus. Im Vergleich zu den offenkettigen Analoga sind die Werte der beiden Parameter noch etwas deutlicher in Richtung der Extrema verschoben. Das Dublett-Signal der in geringeren Mengen vorhandenen Spezies weist in den verschiedenen Spektren eine unterschiedliche Isomerieverschiebung ebenso wie veränderte Quadrupolaufspaltungen auf. Die aus der Kurvenanpassung erhaltenen Werte sind typisch für h.s. Eisen(III)-Ionen (vgl. Abbildung 40). Ob es sich hierbei um Verunreinigungen handelt, oder aber um Hinweise auf einen spin crossover konnte nicht abschließend geklärt werden. Auch der scheinbare Trend, dass der Anteil der high spin-Komponente in der Reihe OEOCorFeI (42) < OEOCorFeBr (71) < OEOCorFeCl (65) zunimmt, wird durch die Kurvenanpassung nicht bestätigt (siehe Tabelle 27).

UV-Vis-Spektroskopie

In Abschnitt 2.3.1 dieses Kapitels wurden bereits die elektronischen Spektren von H₂TPP, H₂OECn und H₂OEOCor (64) diskutiert. Die Komplexierung eines Eisenatoms anstelle von Mangan führt ebenfalls zu großen Veränderungen der elektronischen Spektren, die sich jedoch deutlich von denen der Mangan-Verbindungen unterscheiden. Da das UV-Vis-Spektrum von TPPFeCl in der Literatur ausführlich analysiert ist, soll dieses zunächst beschrieben und anschließend mit denen des Corrphycen- und des Oxacorrol-Komplexes 65 verglichen werden.

Ein entscheidender Unterschied zwischen dem elektronischen Spektrum von TPPFeCl und OECnFeCl bzw. OEOCorFeCl (65) ist die starke Schulter der Soret-Bande im erstgenannten Fall. Laut Literatur ist diese Bande einem LMCT zuzuordnen, genauer gesagt einem Cl (π) \rightarrow Fe (d_{π})

charge transfer-Übergang.^[92, 93] Dies kann sehr einfach durch RR-Spektroskopie gezeigt werden, bei der durch Einstrahlen bei einer Wellenlänge von 379 nm die Fe-Cl-Schwingung stark angeregt wird. Die Größe dieser Bande lässt zudem vermuten, dass der entsprechende angeregte Zustand mit dem angeregten Zustand des Soret-Übergangs wechselwirkt und dadurch an Intensität gewinnt.^[87]

Im längerwelligen Bereich, in dem normalerweise die Q-Banden zu finden sind, beobachtet man vier schwache Banden. Durch Anregung der Bande bei 510 nm werden anormal polarisierte Banden sowie Obertöne im RR-Spektrum deutlich verstärkt, was auf starke vibronische Kopplungen dieser Q-Bande hinweist, die deshalb als Q_v zu bezeichnen ist. Die beiden langwelligsten Banden bei 654 und 690 nm können durch ähnliche Experimente auf $P(a_{1u}(\pi), a_{2u}(\pi)) \rightarrow Fe(e_g(d_\pi))$ charge transfer-Übergänge zurückgeführt werden.^[94] Eine genaue Zuordnung der Bande bei 578 nm ist auf diesem Wege nicht möglich. Vermutlich überlagert diese Bande jedoch die ausgesprochen schwache Q-Bande des TPPFeCl-Komplexes, die im Spektrum nicht identifiziert werden konnte.

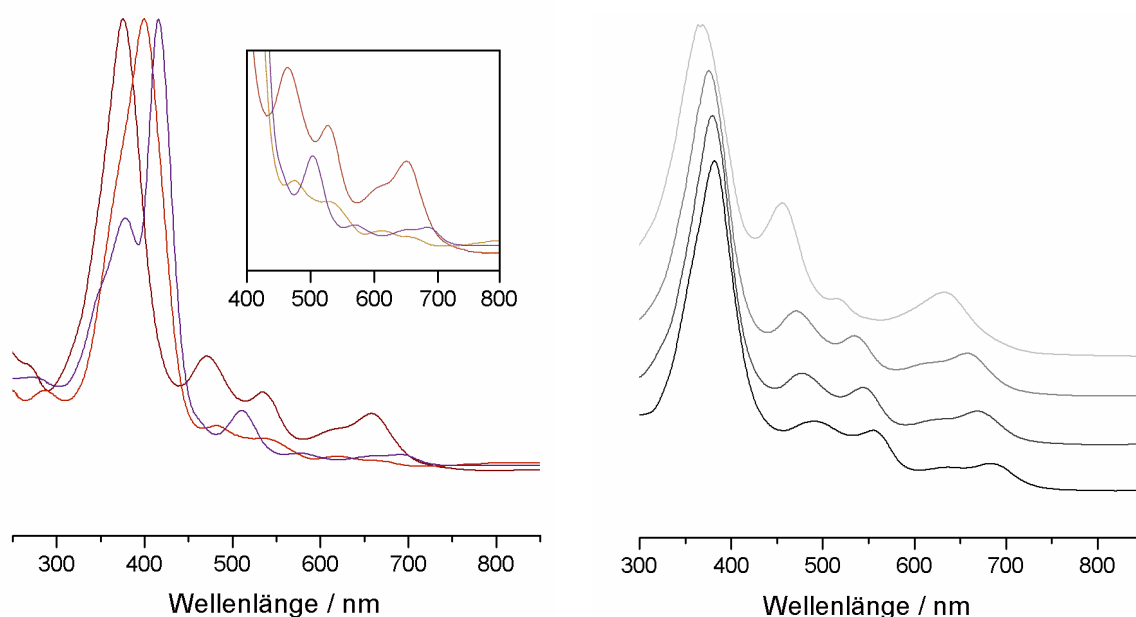


Abbildung 117: a) UV-Vis-Spektren von TPPFeCl (–), OECnFeCl (–) und OEOPCorFeCl (**65**, –) im Vergleich (CH_2Cl_2 , RT). Die gezeigten Farben entsprechen den Färbungen der Verbindungen in Lösung. b) UV-Vis-Spektren der Verbindungen OEOPCorFeF (**70**), OEOPCorFeCl (**65**), OEOPCorFeBr (**71**) und OEOPCorFeI (**42**) in der angegebenen Reihenfolge von oben nach unten.

Vergleicht man zunächst den kurzwelligen Bereich der UV-Vis-Spektren von TPPFeCl, OECnFeCl und OEOPCorFeCl (**65**) miteinander, so fällt auf, dass die Soret-Bande sich innerhalb dieser Reihe hypsochrom verschiebt. Im Spektrum der Corrphycen-Verbindung erkennt man zudem eine starke Verbreiterung dieser Bande, was darauf hindeutet, dass auch in diesem Fall ein $Cl(\pi) \rightarrow Fe(d_\pi)$ charge transfer-Übergang zu finden ist, welcher mit der Soret-Bande überlagert und nur als schwache Schulter sichtbar wird. Im Fall der hier diskutierten Oxacorrol-Verbindung **65**

verschwindet diese CT-Bande vermutlich ebenfalls durch Überlagerung mit der Soret-Bande (Abbildung 117a).

Im längerwelligen Bereich findet man eine sehr starke Veränderung der relativen Bandenintensitäten zwischen den einzelnen Verbindungen. Dabei nimmt die Intensität der Banden im Spektrum von OECnFeCl im Vergleich zu TPPFeCl deutlich ab, die der Banden von OEOCorFeCl (**65**) deutlich zu. Die Lage der langwelligen Banden ist in den Spektren der ethylsubstituierten Vertreter ähnlich und weicht deutlich von denen des Porphyrin-Spektrums ab. Somit ist nicht sichergestellt, dass die in den erstgenannten Komplexen bei 535 und 530 nm befindlichen Banden analog der Q_V -Bande von TPPFeCl bei 510 nm auf einen stark vibronisch gekoppelten Übergang zurückzuführen sind. Da sich die Schwingungen aufgrund des unterschiedlichen Substitutionsmusters jedoch stark unterscheiden sollten, ist zu erwarten, dass entsprechend vibronisch gekoppelte Banden für OECnFeCl und OEOCorFeCl (**65**) sehr ähnlich, im Vergleich zu TPPFeCl jedoch sehr unterschiedlich sein sollten. Die $P(a_{1u}(\pi), a_{2u}(\pi)) \rightarrow Fe(e_g(d_\pi))$ charge transfer-Banden hingegen sollten sich in allen drei Verbindungen nur geringfügig voneinander unterscheiden, sodass eine vorsichtige Zuordnung dieser Übergänge zu den Banden im Bereich von 700 bis 500 nm möglich ist. Abbildung 117b zeigt die UV-Vis-Spektren der homologen Reihe OEOCorFeF (**70**), OEOCorFeCl (**65**), OEOCorFeBr (**71**) und OEOCorFeI (**42**) im Vergleich. Auffallend ist zum einen die Verschiebung des gesamten Spektrums hin zu größeren Wellenlängen innerhalb dieser Serie. Zum anderen sticht das Spektrum der Fluorido-Verbindung **70** hervor, in dem zwar alle Banden der höheren Homologen wiederzufinden sind, diese jedoch stark abweichende Intensitäten besitzen. Die bathochrome Verschiebung ist für die Soret-Bande von **70** besonders stark ausgeprägt und kann als vorsichtiger Hinweis darauf interpretiert werden, dass diese Bande tatsächlich mit einer $L_{ax}MCT$ -Bande wechselwirkt und gleichzeitig damit überlagert. Da ein charge transfer von Halogenid auf Metall aufgrund der Energieerhöhung der Ligandenorbitale innerhalb der Serie kontinuierlich an Energie abnehmen sollte, ist für eine gekoppelte bzw. überlagerte Soret-Bande selbiges auch zu erwarten. Eine nähere Untersuchung zu den Verschiebungen und Intensitätswechseln der längerwelligen Banden muss ebenso wie eine Interpretation der schwachen Banden zwischen 800 und 1100 nm mangels theoretischer Untermauerung an dieser Stelle ausbleiben.

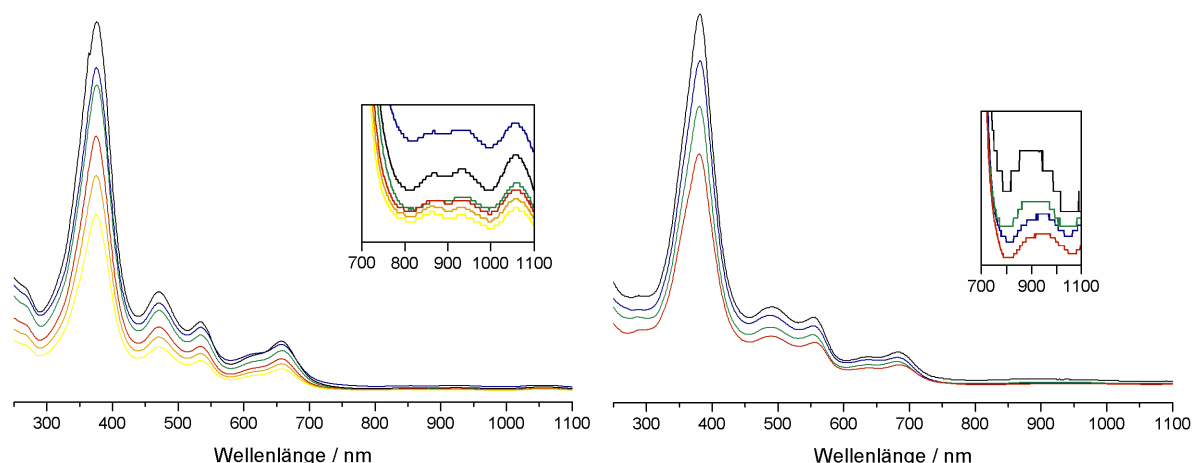


Abbildung 118: a) elektronische Spektren der unterschiedlich substituierten Chlorido-Oxacorrolato-Eisen(III)-Komplexe OEOCorFeCl (**65**,—), HEDMOCorFeCl (**78**,—), TETMOCorFeCl (**79**,—), DMHEOCorFeCl (**72**,—), HEMMOCorFeCl (**74**,—) und PETMOCorFeCl (**80**,—). b) UV-Vis-Spektren der verschiedenen Iodido-Derivate DMHEOCorFeI (**75**,—), OEOCorFeI (**42**, —) HEDMOCorFeI (**76**,—) und TETMOCorFeI (**77**,—). Die Ausschnitte zeigt jeweils den langwelligen Bereich in starker Vergrößerung.

In Abbildung 118 sind die UV-Vis-Spektren der unterschiedlichen Chlorido- (a) bzw. Iodido-Derivate (b) dargestellt. Man erkennt deutlich, dass das Substitutionsmuster keinen messbaren Einfluss auf die elektronischen Spektren und damit auf die Energien der an den Übergängen beteiligten Orbitale hat. Dieser Befund entspricht den Erwartungen für diese Substanzklasse, da aufgrund der Rigidität des Liganden-Gerüsts keine konformativen Veränderungen durch die Methylsubstitution zu erwarten sind.

Röntgenstrukturanalyse

Die beschriebenen Verbindungen zeigen alle eine starke Tendenz zur Kristallisation. Dabei hängt sowohl die Gestalt als auch die Güte der Kristalle vom Substitutionsmuster der Verbindungen ab. Aus diesem Grund sollen zunächst die Kristallstrukturen der Octaethyl-Verbindungen OEOCorFeF (**70**), OEOCorFeCl (**65**), OEOCorFeBr (**71**) und OEOCorFeI (**42**) besprochen werden, gefolgt von einzelnen methylsubstituierten Derivaten, von denen ebenfalls röntgenfähige Einkristalle erhalten werden konnten. Von den vier oben genannten Halogenido-Komplexen **70**, **65**, **71** und **42** kristallisieren die höheren drei Homologen isomorph. Der Fluorido-Komplex **70**, der aufgrund seiner ausgesprochenen Neigung zur Ausbildung von Wasserstoff-Brücken-Bindungen Methanol einlagert, weist eine veränderte Packung im Kristall auf und wird separat diskutiert.

OEOCorFeF (**70**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein OEOCorFeF- sowie zwei Methanol-Moleküle, von denen eines über eine Wasserstoff-Brücken-Bindung mit dem Fluor-Atom wechselwirkt. Das andere ist stark fehlgeordnet und konnte nicht verfeinert werden. Die zugehörige Elektronendichte wurde mit

der Funktion *SQUEEZE* des Programms *Platon*^[95] entfernt und die Verfeinerung mit der resultierenden hkl-Datei fortgeführt.

Die Elementarzelle besteht aus vier asymmetrischen Einheiten. Die vier OEOPCorFeF-Moleküle liegen paarweise in einer vom Molekül aufgespannten Ebene, wobei die Axialliganden antiparallel zueinander ausgerichtet sind (Abbildung 119).

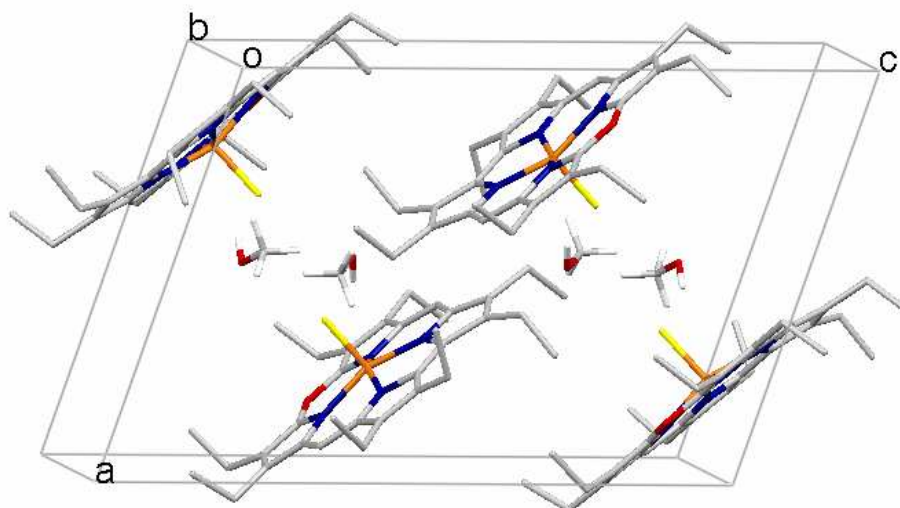


Abbildung 119: Anordnung der OEOPCorFeF-Moleküle (**70**) in der Elementarzelle. Die Wasserstoffatome des Oxacorrol-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Lediglich die Wasserstoffatome in Methanol sind für eine besseres Erkennen der Wasserstoff-Brücken-Bindungen dargestellt.

Diese dimeren Einheiten lagern sich zu zwei unterschiedlich ausgerichteten Schichten zusammen, welche alternierend aneinandergereiht den Kristall aufbauen. Die Methanolmoleküle befinden sich dabei innerhalb der einzelnen Schichten (Abbildung 120).

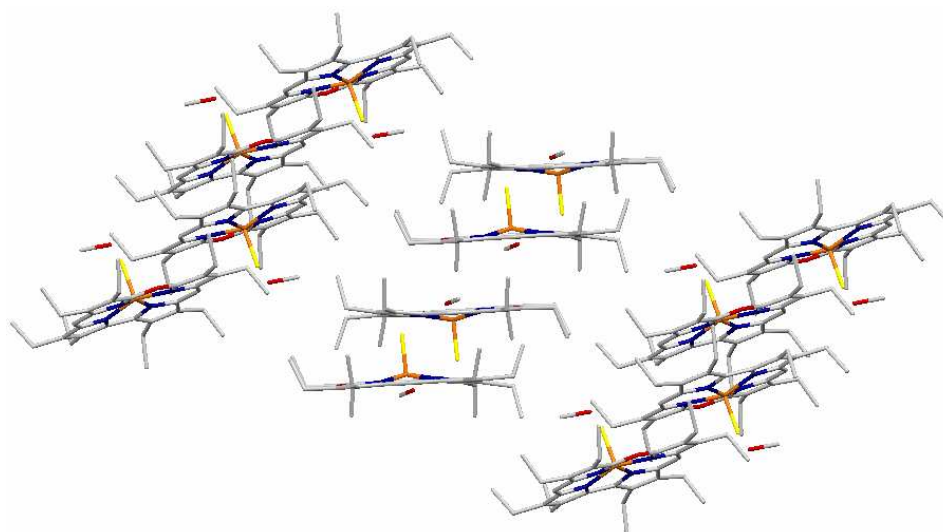


Abbildung 120: Packung von OEOPCorFeF (**70**) im Kristall. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Wie bereits bei der entsprechenden Mangan-Verbindung diskutiert, lässt sich die Eisenkoordination des einzelnen OEOPorFeF-Moleküls am besten als tetragonale Pyramide beschreiben. Dabei spannen die N-Donoren des porphyrinoiden Ringgerüsts die quadratische Grundfläche auf, über der sich das Eisenatom mit dem daran gebundenen Fluoratom befindet, welches entsprechend die axiale Position besetzt (Abbildung 121a). Das Eisenatom befindet sich dabei nicht genau im Zentrum der primären Ligandensphäre sondern ist leicht zu den Stickstoffatomen der mittleren Pyrrolringe hin verschoben. Dadurch verändern sich die Eisen-Stickstoff-Bindungslängen derart, dass die sauerstoffverknüpften C₄N-Ringe etwas längere, die gegenüberliegenden entsprechend kürzere Fe-N-Bindungen ausbilden (Abbildung 121b).

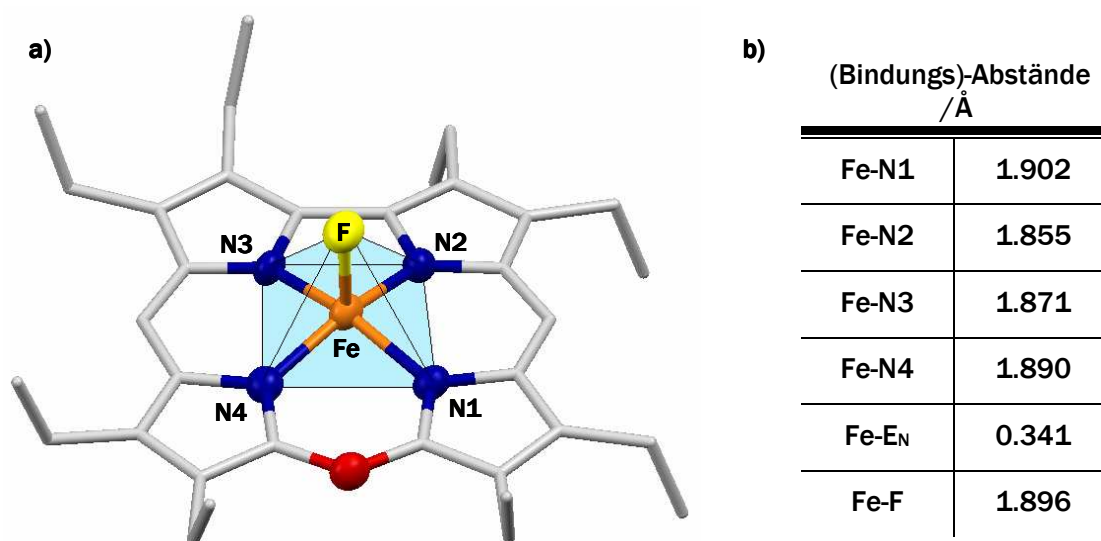


Abbildung 121: a) Molekülstruktur von OEOPorFeF (**70**) (die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte) und schematische Darstellung der Koordinationssphäre des Eisenatoms b) ausgewählte (Bindungs-)Abstände (E_N bezeichnet die mittlere Stickstoffebene).

Das Oxacorrol-System ist nicht vollständig planar, wobei die einzelnen Pyrrolringe unterschiedlich stark aus der Ebene ausgelenkt sind. Abbildung 122 zeigt die Abweichung der einzelnen Atome von der mittleren Oxacorrolebene. Man erkennt, dass alle Stickstoffatome oberhalb dieser Ebene zu liegen kommen und die β -Kohlenstoffatome größtenteils unterhalb der Ringebene. Diese Verzerrung des Oxacorrolgerüsts wird am besten als *domed*^{*} bezeichnet, was in Einklang steht mit einer signifikanten Auslenkung des Eisenatoms aus der mittleren Oxacorrolebene. Letzteres befindet sich 0.402 Å oberhalb der Ringebene bzw. 0.341 Å oberhalb der mittleren Stickstoffebene und liegt somit in Bezug auf das *doming* im unteren Bereich der Literaturwerte für fünffach koordinierte Eisen(III)-Porphyrine und Eisen(III)-Porphycene.^[89, 97, 98]

^{*} Für eine Definition der Verzerrungen des Porphyrinrings siehe ^[96]

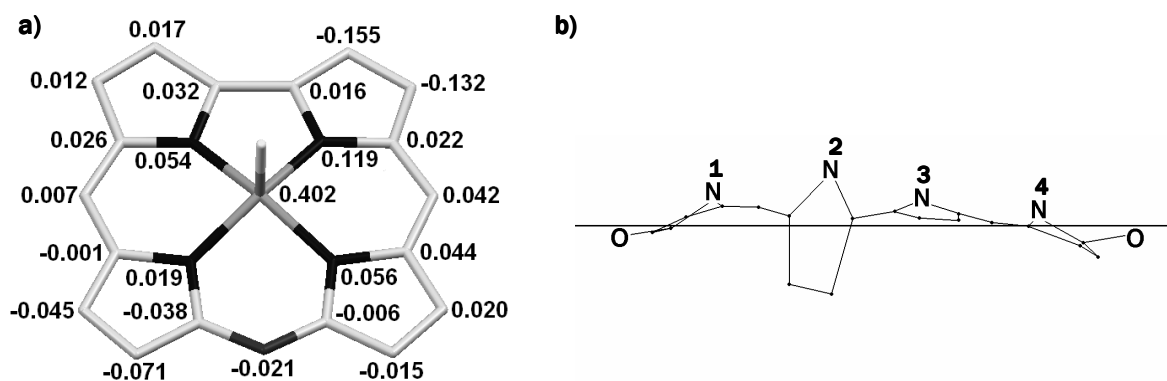


Abbildung 122: Abstand der einzelnen Atome in OE0CorFeF (70) von der mittleren Ebene des Oxacorrolrings /Å a) Zahlenwerte und b) graphische Darstellung.

Speziell in der rechten Darstellung wird deutlich, dass vornehmlich ein Pyrrolring der Bipyrrrol-Einheit aufgrund der sterischen Interaktion der Ethylsubstituenten in 2,18-Stellung stark aus der Ebene herausgedreht ist. Dadurch sinkt die Eisen-Stickstoff-Bindungslänge für dieses Pyrrol, welche mit 1.855 Å die kürzeste in dem Komplex ist. Der Eisen-Fluor Abstand ist mit 1.896 Å etwas kürzer als die entsprechenden Bindungslängen in dem sechsfach koordinierten Komplex Cs[OE0DPFeF₂] (33) mit 1.912 und 1.926 Å. Dies steht in Einklang mit der Literatur^[24], die für fünffach koordinierte Verbindungen allgemein kürzere Metall-Axialligand-Bindungslängen vorhersagt als für analoge sechsfach koordinierte Verbindungen gleichen Oxidations- und Spinzustands.

Die höheren Homologen OE0CorFeCl (65), OE0CorFeBr (71) und OE0CorFeI (42) unterschieden sich im Festkörper sowohl hinsichtlich der Kristall- als auch der Molekülstruktur nur minimal voneinander. Durch Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan erhält man röntgenfähige Einkristalle der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül, welches zusammen mit einem weiteren, antiparallel ausgerichteten Molekül die Elementarzelle besetzt (Abbildung 123a). In Analogie zu den entsprechenden Mangan-Komplexen 59-62 zeigt sich auch hier, dass in allen drei Verbindungen das gesamte Molekül in Form einer Drehung um 180° in der Oxacorrolebene fehlgeordnet ist (Abbildung 123b).

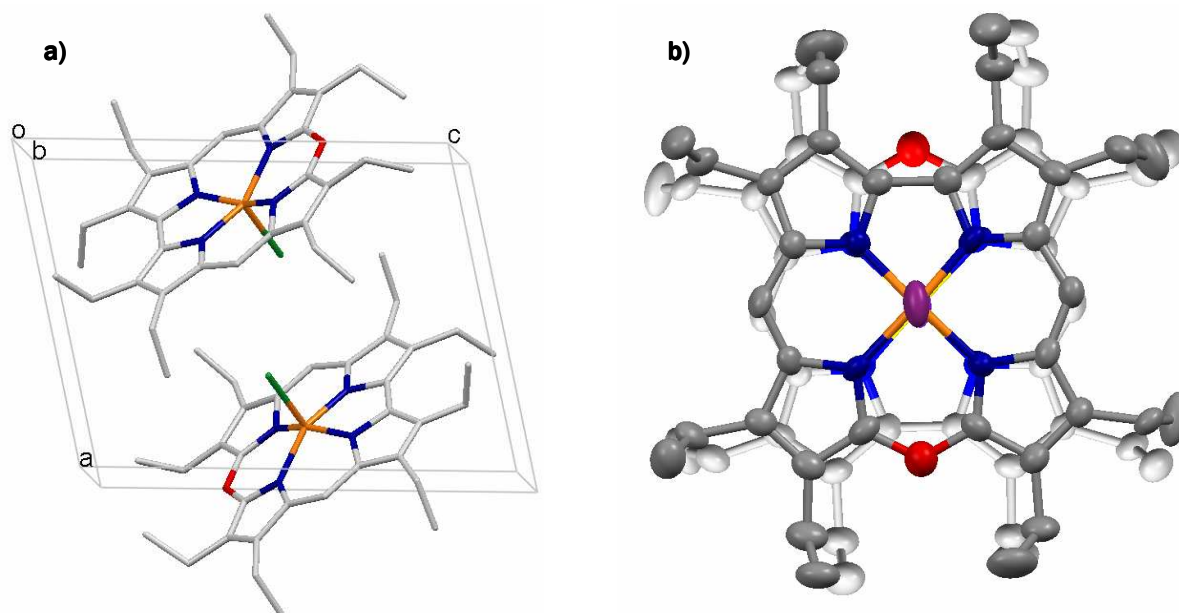


Abbildung 123: a) Anordnung der OEOPCorFeX-Einheiten in der Elementarzelle am Beispiel von OEOPCorFeCl (**65**), b) für die Komplexe OEOPCorFeCl (**65**), OEOPCorFeBr (**71**) und OEOPCorFeI (**42**) gefundene Fehlordnung gezeigt am Beispiel von OEOPCorFeI (**42**). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte.

Reiht man mehrere Elementarzellen in Richtung der Achsen b und c aneinander, so erhält man Schichten, in deren Innerem sich die Axialliganden befinden. Aufeinandergestapelt bilden diese Schichten den dreidimensionalen Kristall. Die Verbindungen kristallisieren demnach isomorph zu den bereits beschriebenen analogen Mangan-Komplexen **59-62**. Abbildung 124 zeigt exemplarisch für alle höheren Homologen das Packungsbild von OEOPCorFeBr (**71**) im Festkörper.

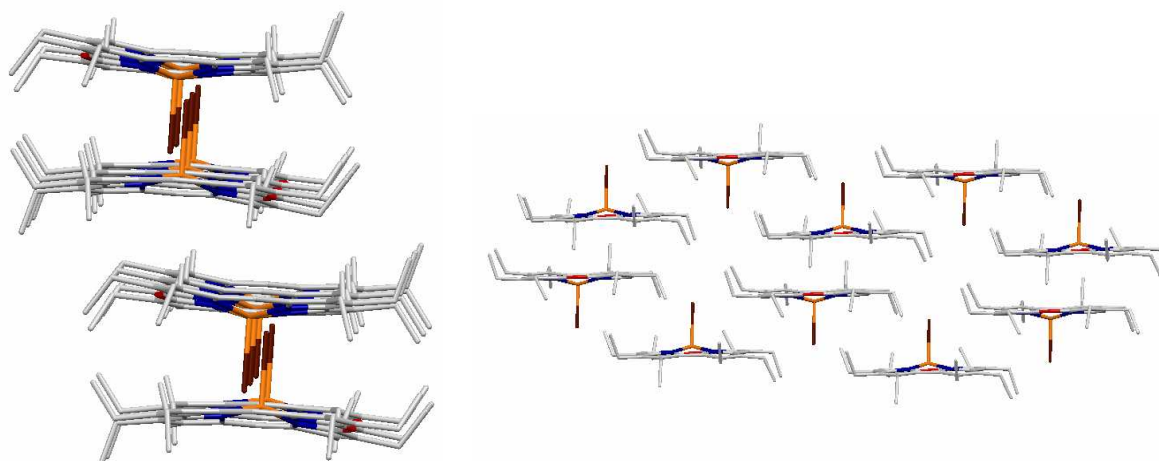


Abbildung 124: Exemplarisches Beispiel der Kristallpackung von OEOPCorFeBr (**71**) aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen (ohne Wasserstoffatome).

Wie bereits anhand des Fluorido-Komplexes **70** gezeigt, lässt sich auch die Koordinationssphäre des Eisenatoms in den höheren Homologen als quadratische Pyramide beschreiben. Das

Eisenatom befindet sich auch hier etwas aus der Stickstoffebene herausgehoben und kommt somit im Inneren der tetragonalen Pyramide zu liegen.

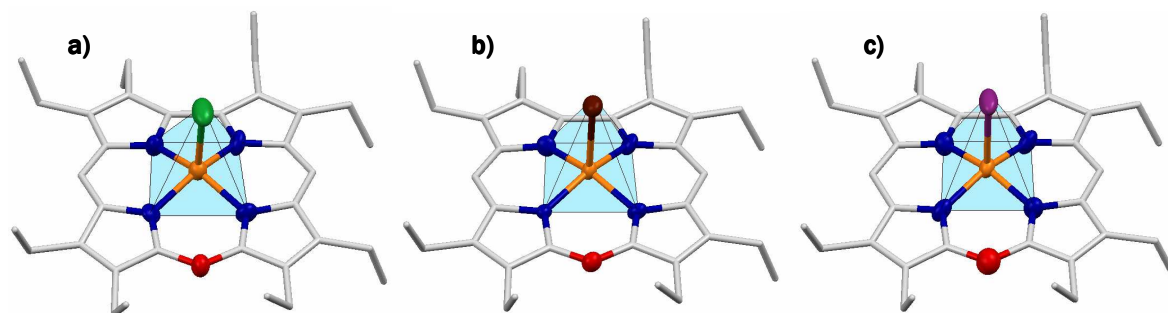


Abbildung 125: Molekülstruktur von a) OEOPorFeCl (**65**), b) OEOPorFeBr (**71**) und c) OEOPorFeI (**42**) mit schematischer Darstellung der Koordinationssphäre des Eisenatoms (die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte).

Das *doming* variiert abhängig vom Axialliganden, was in Einklang mit entsprechenden Literaturwerten steht.^[97] Die Abweichung des Oxacorrol-Liganden von der Planarität ist in den unterschiedlichen Verbindungen jedoch sehr ähnlich und scheint nicht in direktem Zusammenhang mit der Art des Axialliganden zu stehen. So wird auch die Verzerrung dieser Komplexe am besten als *domed* bezeichnet, da sämtliche Stickstoffatome oberhalb, die β -Kohlenstoffatome größtenteils unterhalb der Ligandenebene liegen (Abbildung 126).

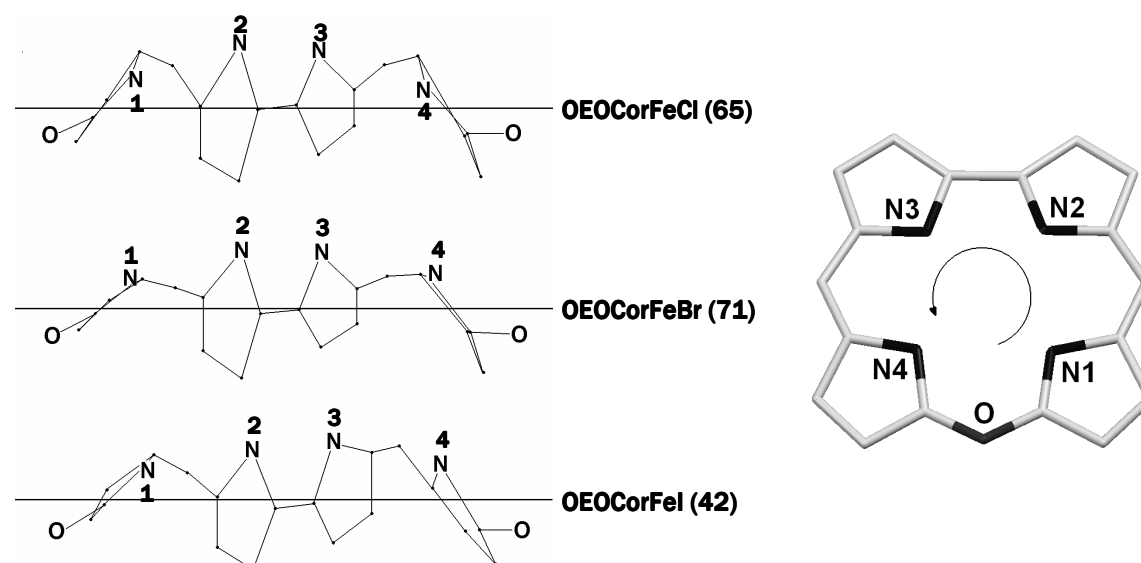


Abbildung 126: Darstellung des Abstands der einzelnen Atome des Oxacorrolrings von der mittleren Ligandenebene für die Verbindungen OEOPorFeCl (**65**), OEOPorFeBr (**71**) und OEOPorFeI (**42**).

In Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke. sind ausgewählte Bindungslängen und Abstände der einzelnen Verbindungen im Vergleich mit einigen Literaturwerten aufgelistet. Vergleicht man die drei Verbindungen miteinander, so zeigt sich, dass die Bindungsverhältnisse sehr ähnlich sind. Die Eisen-Stickstoffbindungen zu N2 und N3 sind in allen Fällen gegenüber den Bindungen zu N1 und N4 deutlich verkürzt. Dabei sind die durchschnittlichen Bindungsabstände um ca. 0.18 Å kürzer als in den entsprechenden Porphyrin-Komplexen.

Ursache dafür ist die aus dem Entfernen der Methinbrücke zwischen dem zweiten und dem dritten Pyrrolring resultierende Verkleinerung der Kavität. Dieser entscheidende Unterschied liefert zudem eine Erklärung für die Veränderung des Spinzustands beim Übergang von den Halogenido-Eisen(III)-Komplexen des Octaethylporphyrins zu den hier gezeigten analogen Oxacorrol-Derivaten. So ist in der Literatur beschrieben, dass durch Verkürzen der Fe-N-Bindungen das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital energetisch sehr stark angehoben und als Folge davon depopuliert wird.^[11e] Bei gleichzeitig schwächerem Axialliganden führt dies zu der Bildung eines intermediate spin-Komplexes.

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen und Abstände der Verbindungen OEOPorFeCl (**65**), OEOPorFeBr (**71**) und OEOPorFeI (**42**) im Vergleich mit entsprechenden Literaturwerten^[98] /Å. E_N bezeichnet die Ebene, die von den vier Stickstoffatomen aufgespannt wird, E_{Por} definiert die mittlere Ebene des porphyrinoiden Ligandengerüsts. *Aufgrund der hohen Symmetrie der Verbindungen besteht die asymmetrische Einheit aus einem Viertel des Moleküls, d.h. alle Pyrrolringe sind untereinander identisch.

	OEOPorFeCl (65)	OEOPorFeBr (71)	OEOPorFeI (42)	TPPFeCl*	TPPFeBr*	TPPFeI
Fe-N1	1.913	1.887	1.910	2.060(3)	2.069(9)	2.054
Fe-N2	1.826	1.847	1.819	„	„	2.076
Fe-N3	1.839	1.855	1.822	„	„	2.060
Fe-N4	1.939	1.930	1.914	„	„	2.074
Fe-Hal	2.326	2.554	2.639	2.192(12)	2.348	2.554
Fe-E _N	0.397	0.354	0.340	0.39	0.49	0.46
Fe-E _{Por}	0.505	0.465	0.474	0.39	0.56	0.53
N1-E _{Por}	0.086	0.062	0.157	-	-	0.07
N2-E _{Por}	0.157	0.149	0.297	-	-	0.07
N3-E _{Por}	0.134	0.157	0.131	-	-	0.05
N4-E _{Por}	0.058	0.079	-0.048	-	-	0.08

Von den tetramethylsubstituierten Komplexen TETMOPorFeCl (**79**) und TETMOPorFeI (**77**) konnten ebenfalls Kristallstrukturen erhalten werden, ebenso von der Verbindung DMHEOPorFeI (**75**). Diese drei Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und zeigen wie die Octaethyl-Derivate eine quadratisch pyramidale Umgebung des Eisenatoms. Besonders auffällig ist der Unterschied in der Verzerrung des Oxacorrolgerüsts insbesondere bei Gegenüberstellung der unterschiedlichen Halogenido-Verbindungen. Der organische Ligand ist im Chlorido-Komplex **79** stark planarisiert, wohingegen die beiden Iodido-Derivate **77** und **75** verzerrte

tetrapyrrolische Liganden aufweisen. Dabei winkeln ein direkt an das Sauerstoffatom gebundener Pyrrolring und der gegenüberliegende C₄N-Ring der Bipyrrrol-Untereinheit stark ab, sodass die β -Kohlenstoffatome deutlich unterhalb der mittleren Oxacorrol-Ebene zu liegen kommen (Abbildung 126).

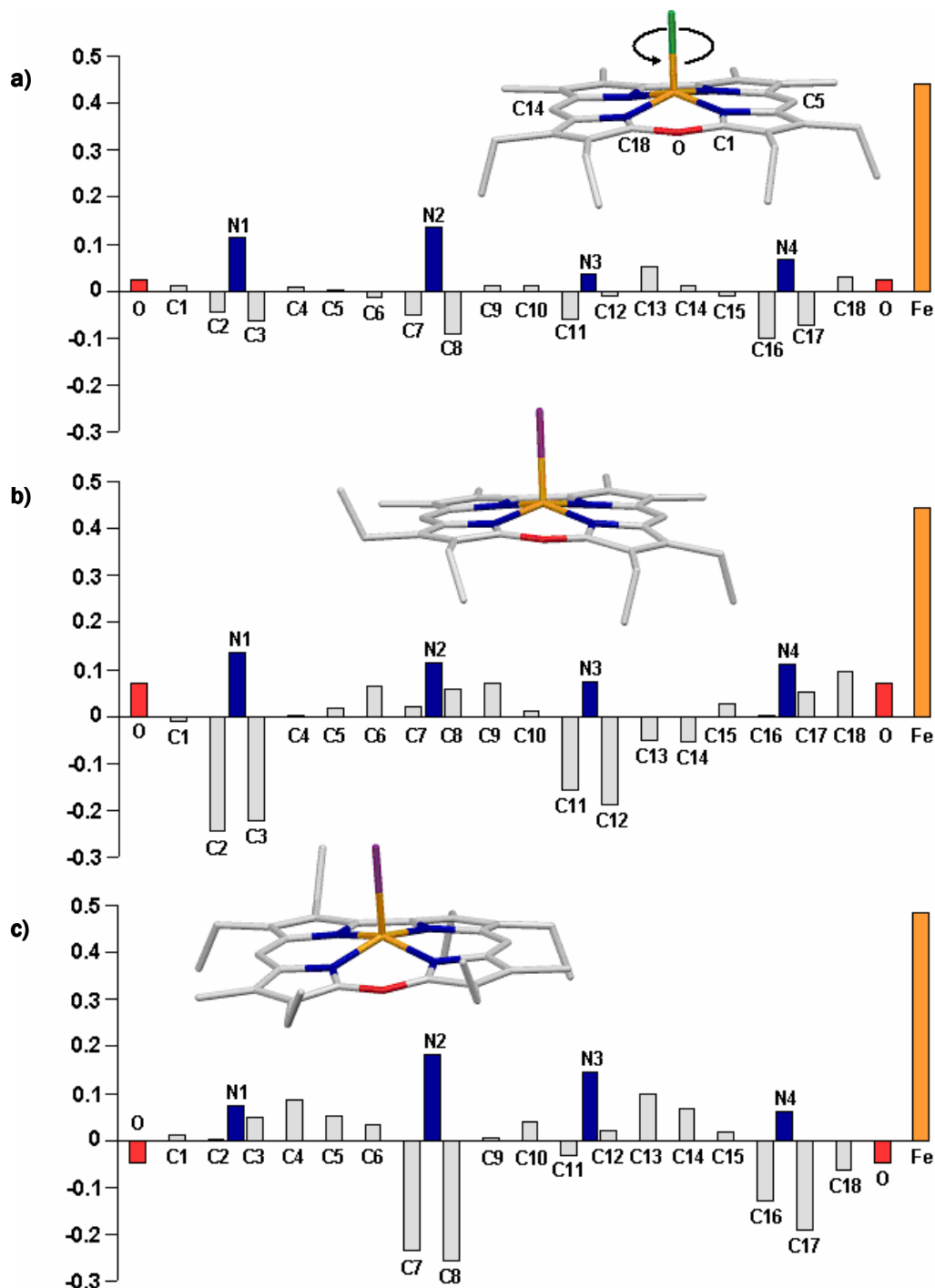


Abbildung 127: Kristallstrukturen von a) TETMOCorFeCl (79), b) TETMOCorFeI (77), und c) DMHEOCorFeI (75) mit den Abweichungen /Å der Gerüst-atome von der mittleren Ebene des Oxacorrolrings.

Betrachtet man neben den Einzelmolekülen auch deren räumliche Anordnung im Kristallverband, so zeigen sich insbesondere in der relativen Ausrichtung der Moleküle zueinander deutliche Unterschiede zwischen den drei Verbindungen.

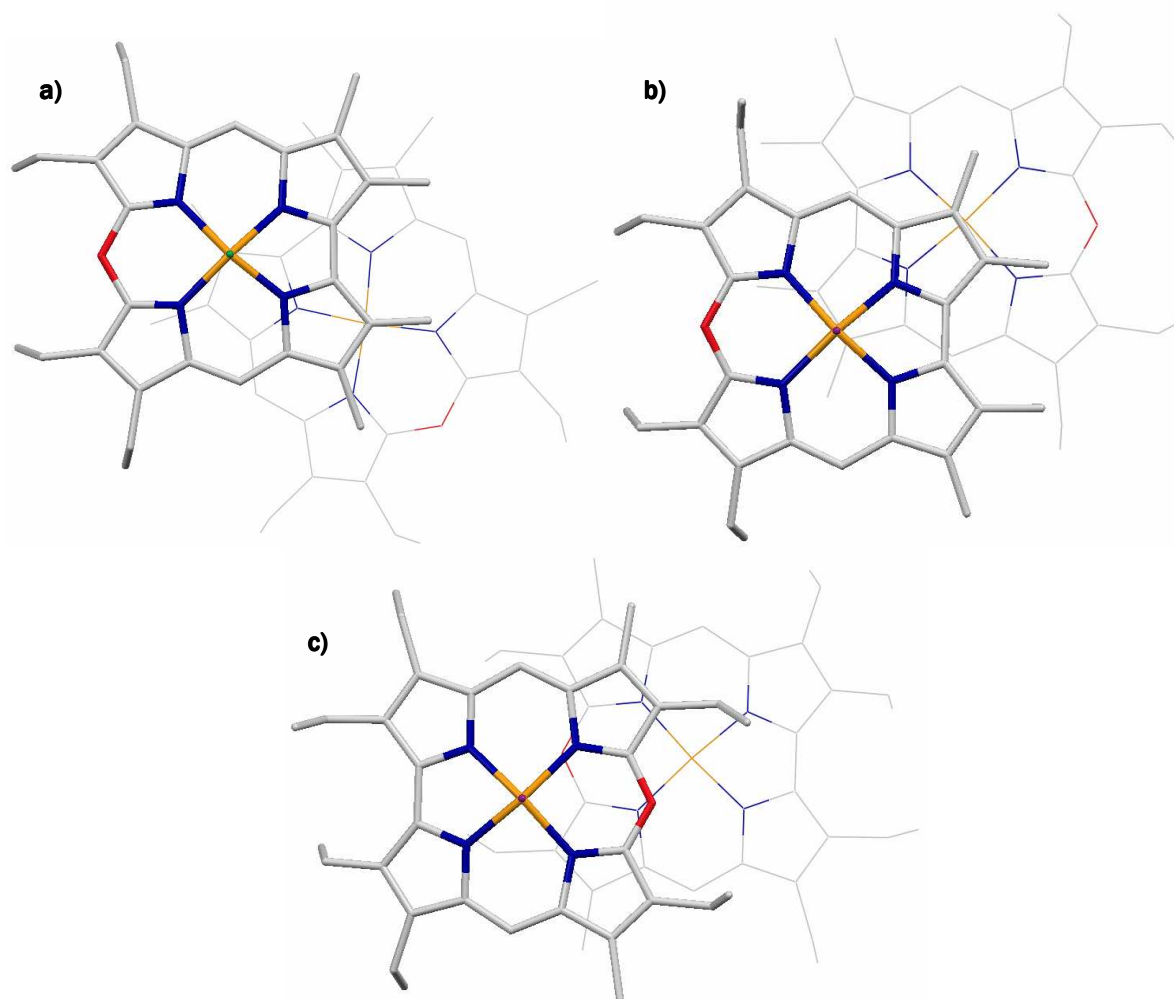


Abbildung 128: Darstellung der π -Dimere von a) TETMOCorFeCl (**79**), b) TETMOCorFeI (**77**) und c) DMHEOCorFeI (**75**) mit Blickrichtung entlang der Fe-X-Bindungsachse (X = Cl, I). Die Wasserstoff-atome sind nicht gezeigt.

Abbildung 128 zeigt die π -Dimer-Einheiten* von TETMOCorFeCl (**79**), TETMOCorFeI (**77**) und DMHEOCorFeI (**75**) im Vergleich. Man erkennt, dass die Oxacorrolringe in diesen Strukturen um 132° (**79**), $+180^\circ$ (**77**) und -180° (**75**) um die Eisen-Halogen-Bindungsachse gegeneinander verdreht sind. Die beiden Iodido-Derivate **77** und **75** unterscheiden sich darin, dass die Brücken-Sauerstoffatome in einem Fall zueinander hin- im anderen Fall voneinander wegweisen. Die Ausrichtung des TETMOCorFeI-Komplexes (**77**) entspricht dabei der Anordnung der octaethylsubstituierten Verbindung. Die Packung der Dimer-Einheiten im Kristall unterscheidet sich zwischen den Verbindungen hingegen nur minimal und entspricht der Anordnung, die bereits für die Octaethyl-Derivate beschrieben wurde.

* Mit π -Dimeren sind zwei Moleküle gemeint, die sich so zusammenlagern, dass das jeweils andere Molekül die sechste Koordinationsstelle des Metallions des einen Moleküls besetzt. Die π -Systeme sind dabei kofacial zueinander angeordnet.

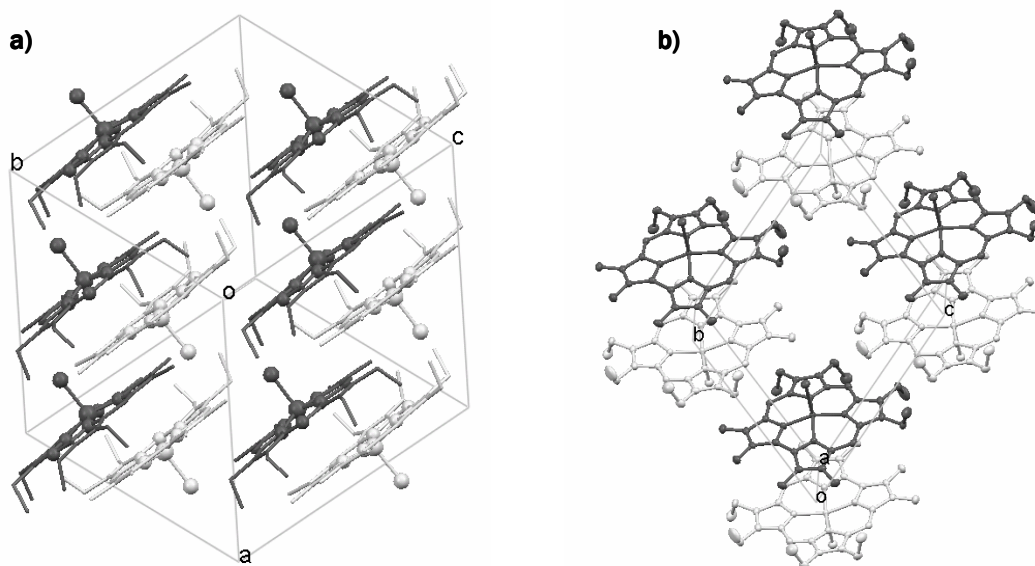


Abbildung 129: Elementarzellen von a) TETMOCorFeCl (**79**) und b) TETMOCorFeI (**77**) mit den hineinragenden Molekülen (ohne Wasserstoffatome). Die Moleküle eines π -Dimers sind in hell- und dunkelgrau dargestellt.

In Abbildung 129 sind die Elementarzellen von TETMOCorFeCl (**79**) und TETMOCorFeI (**77**) mit den hineinragenden Molekülen dargestellt. In diesen beiden Ansichten erkennt man die Ausbildung von Schichten, die aus auf Lücke zueinander stehenden Dimer-Einheiten zusammengesetzt sind. Durch Stapeln der Schichten gelangt man schließlich zu der dreidimensionalen Struktur im Kristall.

Zusammenfassung

In der Zusammenschau aller physikalischen Daten erscheinen die Halogenido-Komplexe von Oxacorroleisen-Fragmenten als seltene Spezies mit einem reinen $S = 3/2$ (intermediate spin)-Grundzustand. Diesem Grundzustand ist ein angeregter $S = 5/2$ (high spin)-Zustand beigeordnet, der jedoch erst bei (**70**, **65**) oder deutlich oberhalb von Raumtemperatur (**71**, **42**) merklich populiert wird. Diese Grundaussage gilt zudem sowohl für den festen wie auch für den gelösten Zustand, da das makrozyklische Oxacorrol im Gegensatz zum offenkettigen 2,2'-Bidipyrrin recht rigide ist. Für die Chlorido- und insbesondere Fluorido-Derivate werden darüber hinaus zumindest in Lösung bereits bei tiefer Temperatur weitere Phänomene sichtbar, für die bislang keine plausible Erklärung gegeben werden kann. Für die Aufklärung dieser Phänomene wird eine theoretische Analyse auf hohem Niveau sowie eine temperatur- und magnetfeldabhängige *Mößbauer*-Studie unabdingbar sein, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr verfolgt werden konnte.

2.3.3 Halogenido-Thiacorrolato-Eisen(III)-Komplexe

Darstellung

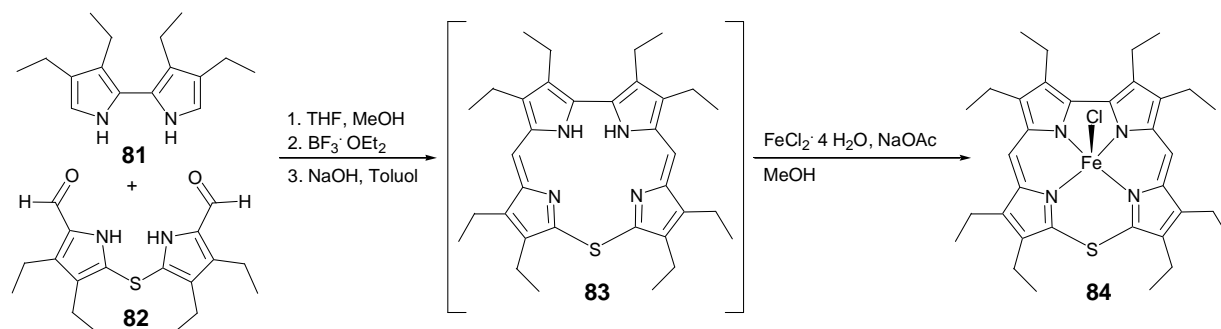
Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, entsteht der makrozyklische Thiocyanato-Eisen(III)-Komplex **55** bei der Kristallisation des offenkettigen Pendants **52**. Für die Versuche, den Komplex **55** gezielt aus der analogen Bidipyrin-Verbindung **52** zu synthetisieren, wurden verschiedene Oxidationsmittel sowie Lösungsmittel und in einigen Fällen auch Sulfid-überträger verwendet. Einen Überblick liefert Tabelle 29.

Tabelle 29: Übersicht über unterschiedliche Reaktionsbedingungen für die Synthese von OESCorFeNCS (**55**) aus OEBDPFeX. In der Spalte Produkt bedeutet k.R. keine Reaktion, ZP Zersetzungs- bzw. Polymerisationsprodukte.*

Ansatz	Edukt	Lösungsmittel	Oxidationsmittel	S-Überträger	Produkt
1	OEBDPFeCl	-	O ₂	CS ₂	k.R.
2	“	CH ₂ Cl ₂	FeCl ₃	CS ₂	ZP
3	“	CH ₂ Cl ₂ / Aceton	“	Na ₂ S ₂ O ₃	ZP
4	“	iPrOH	“	NaSCN	54+55
5	OEBDPFeNCS	CH ₂ Cl ₂	AgClO ₄	-	ZP
6	“	“	FeCl ₃	-	54+55
7	“	“	“	NaSCN	54+55

Als einzige Methode, mit der reproduzierbar der Thiacorrol-Komplex **55** dargestellt werden konnte, stellte sich Ansatz 7 heraus, d.h. die Umsetzung des Thiocyanato-Octaethyl-Bidipyrinato-Eisen(III)-Komplexes (**52**) mit Eisen(III)chlorid in Gegenwart von überschüssigem Thiocyanat. Da jedoch auch bei Verwendung von frisch synthetisiertem Eisen(III)chlorid stets der entsprechende Oxacorrol-Komplex **54** als Nebenprodukt erhalten wurde, welcher säulenchromatographisch nicht abzutrennen ist, wurde diese Syntheseroute verworfen. Um die gewünschten Produkte dennoch zu erhalten, wurde zunächst nach einer Vorschrift von Zander^[77] die freie Base H₂OESCor **83** dargestellt und diese ohne weitere Aufreinigung direkt zu dem entsprechenden Chlorido-Eisen(III)-Komplex **84** umgesetzt (Schema 14).

* Zwei der Zersetzungsprodukte konnten in geringen Mengen isoliert und massenspektrometrisch analysiert werden, wobei sich gezeigt hat, dass hier ein- oder zweifach thiocyanatsubstituierte Bidipyrin-Liganden vorliegen.



Schema 14: Synthese von OESCorFeCl (**84**) über die freie Base des Thiacorrol-Liganden **83**.

Da der Komplex **84** deutlich leichter von den Nebenprodukten trennbar ist als die freie Base **83**, konnten auf diese Weise die Verluste bei der Aufreinigung reduziert werden. Ausgehend von Bis(3,4-diethyl-5-formylpyrryl)-sulfid **82** und 3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-bipyrrol **81** konnte somit eine Ausbeute von 41% über zwei Stufen erzielt werden (im Gegensatz zu 30% Literaturausbeute für die einstufige Reaktion zur freien Base). Ausgehend von der Chlorido-Verbindung **84** können die höheren homologen Halogenido-Komplexe **86** und **87** nach der für die Oxacorrol-Systeme beschriebenen Methode dargestellt werden. Einzig bei der Umkristallisation muss anstelle von Isopropanol Aceton verwendet werden, da in ersterem die Löslichkeit der Produkte zu hoch und somit erhebliche Ausbeuteverluste die Folge sind.

Die Synthese des Fluorido-Komplexes **85** gestaltete sich deutlich schwieriger als beim Oxacorrol-Pendant **70**, da dieser Komplex unter milden (d.h. neutralen) Bedingungen nur unvollständig gebildet wird, sich bei der Verwendung von Säure jedoch rasch zersetzt. Zudem wurde stets die Bildung einer weiteren, bisher nicht identifizierten Verbindung beobachtet, die nicht durch Umkristallisation abgetrennt werden konnte. Da der Fluorido-Komplex **85** zudem nicht unzersetzt säulenchromatographisch gereinigt werden kann, wurden keine weiteren Syntheseversuche unternommen.

Analytik & Eigenschaften

NMR-Spektroskopie

Von den synthetisierten Verbindungen wurden zunächst ^1H -NMR-Spektren aufgenommen, anhand derer bereits ein erster Vergleich mit den analogen Oxacorrol-Komplexen möglich sein sollte. Wie eingangs erwähnt, konnte der Fluorido-Komplex **85** nicht sauber dargestellt werden. In dem in Abbildung 130 gezeigten Spektrum wurden deshalb die Signale der beiden paramagnetischen Verbindung zur besseren Erkennung der Einzelspektren in unterschiedlichen Farben unterlegt. Die Separation der Signale der beiden Verbindungen beruht dabei auf dem Vergleich der Spektren von unterschiedlichen Reaktionsansätzen und den relativen Intensitäten der Signale.

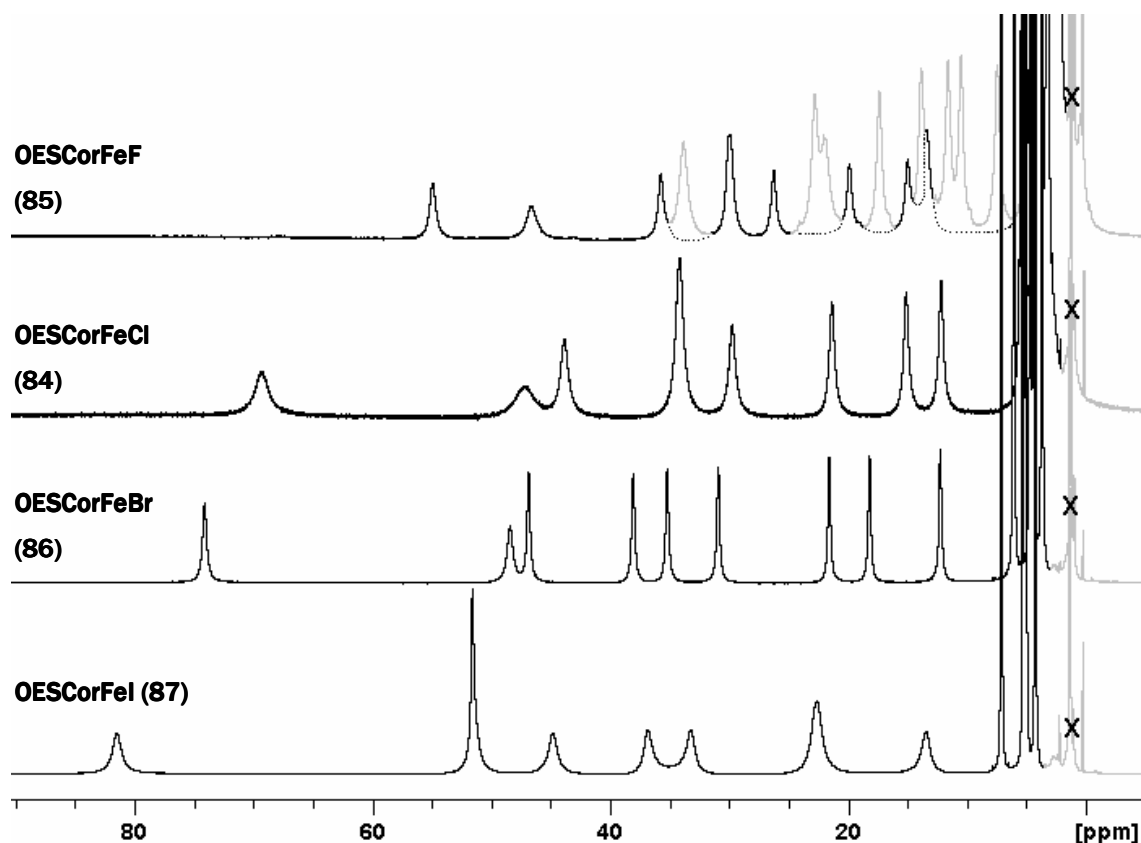


Abbildung 130: ^1H -NMR-Spektrum der vier Halogenido-Derivate von $\text{OESCorFe}^{\text{III}}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT). Verunreinigungen sind grau unterlegt und mit X gekennzeichnet. Im Spektrum des Fluorido-Komplexes **85** sind die zu einer Verbindung gehörenden Signale in einer Farbe unterlegt.

Innerhalb der homologen Reihe ist im Gegensatz zu den Oxacorrol-Komplexen bezüglich der Linienbreite kein klarer Trend zu erkennen. So ist das Spektrum des Bromido-Komplexes **86** am wenigsten, das der Chlorido-Verbindung **84** am stärksten verbreitert. Innerhalb eines Spektrums sind jedoch einheitlich drei unterschiedliche Gruppen von Signalen zu finden, die sehr unterschiedliche Linienbreiten besitzen. Das Signal, das in allen Spektren zwischen 45-55 ppm auftaucht und in der Iodido-Verbindung **87** von einem weiteren Signal überlagert wird, kann aufgrund der Linienbreite den Protonen der *meso*-Positionen zugeordnet werden. Alle anderen deutlich verbreiterten Signale befinden sich ebenfalls im Tieffeldbereich und werden von den Methylenprotonen der Ethylsubstituenten des Ringgerüsts erzeugt. Die Signale der Methylprotonen befinden sich wie in allen bisher untersuchten Verbindungen im Bereich zwischen 0-8 ppm und sind deutlich schärfer als die anderen Signale im Spektrum. Innerhalb der homologen Reihe findet man zudem eine deutliche Zunahme der chemischen Verschiebung mit steigender Ordnungszahl des Axialliganden. Dieser Trend wurde auch für die Oxacorrol-Komplexe beobachtet und weist auf ähnliche Spindelokalisations-Mechanismen der beiden Verbindungsklassen hin.

SQUID-Magnetometrie

Die von Chlorido- **84** und Bromido-Komplex **86** erhaltenen SQUID-Kurven ähneln phänomenologisch denen der Oxacorrole. So zeigen beide Verbindungen klassisches *Curie*-Verhalten und man erhält in der Auftragung von $1/\chi$ gegen T in beiden Fällen Ursprungsgeraden (Abbildung 131). Die $\chi_{\text{mol}}T/T$ -Kurve nähert sich für steigende Temperaturen einem Grenzwert von 1.8, der typisch für reine intermediate spin-Komplexe ist.

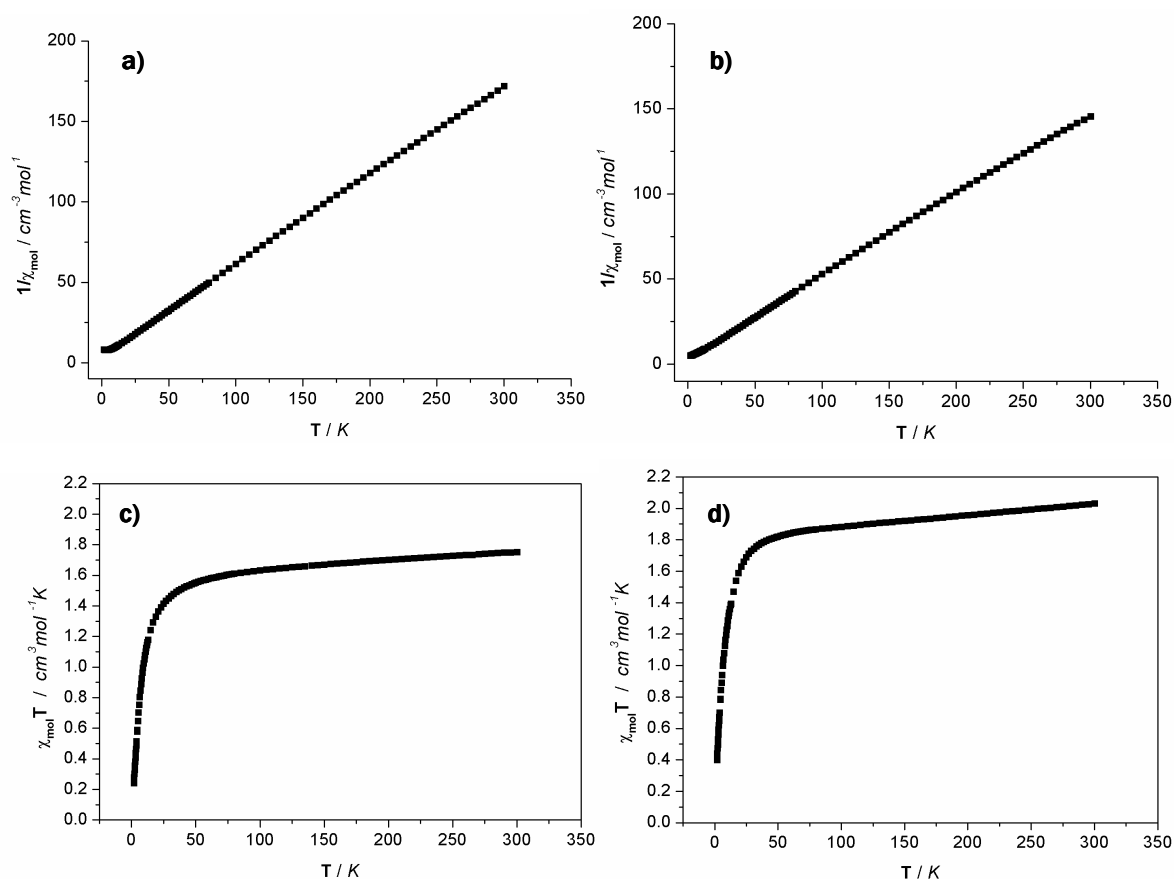


Abbildung 131: SQUID-Messungen in der Auftragung von $1/\chi_{\text{mol}}$ gegen T (a, b) und $\chi_{\text{mol}}T$ gegen T (c, d) für die Verbindungen OESCorFeCl (**84**, a, c) und OESCorFeBr (**86**, b, d).

Für das effektive magnetische Moment μ_{eff} ergeben sich daraus Werte von 3.8 und 3.9 für die Verbindungen OESCorFeCl (**84**) und OESCorFeBr (**86**). Im Vergleich mit den Oxacorrol-Derivaten **65** und **71** fällt auf, dass die Steigung der $\chi_{\text{mol}}T/T$ -Kurve für das Bromido-Derivat **86** geringfügig größer ist als im Falle von OESCorFeCl (**84**). Ob dies auf eine Annäherung eines angeregten high spin-Zustands zurückzuführen ist und ob sich dieser Effekt für die anderen beiden Verbindungen **85** und **87** dieser Substanzklasse bestätigt, bleibt an dieser Stelle unklar.

EPR-Spektroskopie

Von den Verbindungen wurden zudem EPR-Spektren aufgenommen, die weitere Informationen über die Elektronenstruktur in Lösung liefern sollten. Die bereits erwähnte Problematik des geeigneten Lösungsmittels ist bei den Thiacorrol-Komplexen noch stärker ausgeprägt als bei den analogen Oxacorrol-Derivaten. Dies hat sich bereits im Falle von OESCorFeNCS (**55**) gezeigt, von dem bislang keine interpretierbaren Spektren erhalten werden konnten (siehe Kapitel 2.2.2). Die Messung der Fluorido-Verbindung **85** scheiterte auch bei dieser Verbindungsklasse an der Zersetzung des Komplexes in Chloroform. Zudem gelang es nicht, die Verbindung rein zu isolieren, sodass die erhaltenen Spektren wenig aussagekräftig sind. An dieser Stelle sollen deshalb nur Ergebnisse der EPR-spektroskopischen Untersuchungen von OESCorFeCl (**84**), OESCorFeBr (**86**) und OESCorFeI (**87**) präsentiert werden. Abbildung 132 zeigt die EPR-Spektren der drei Verbindungen in Dichlormethan/Chloroform.

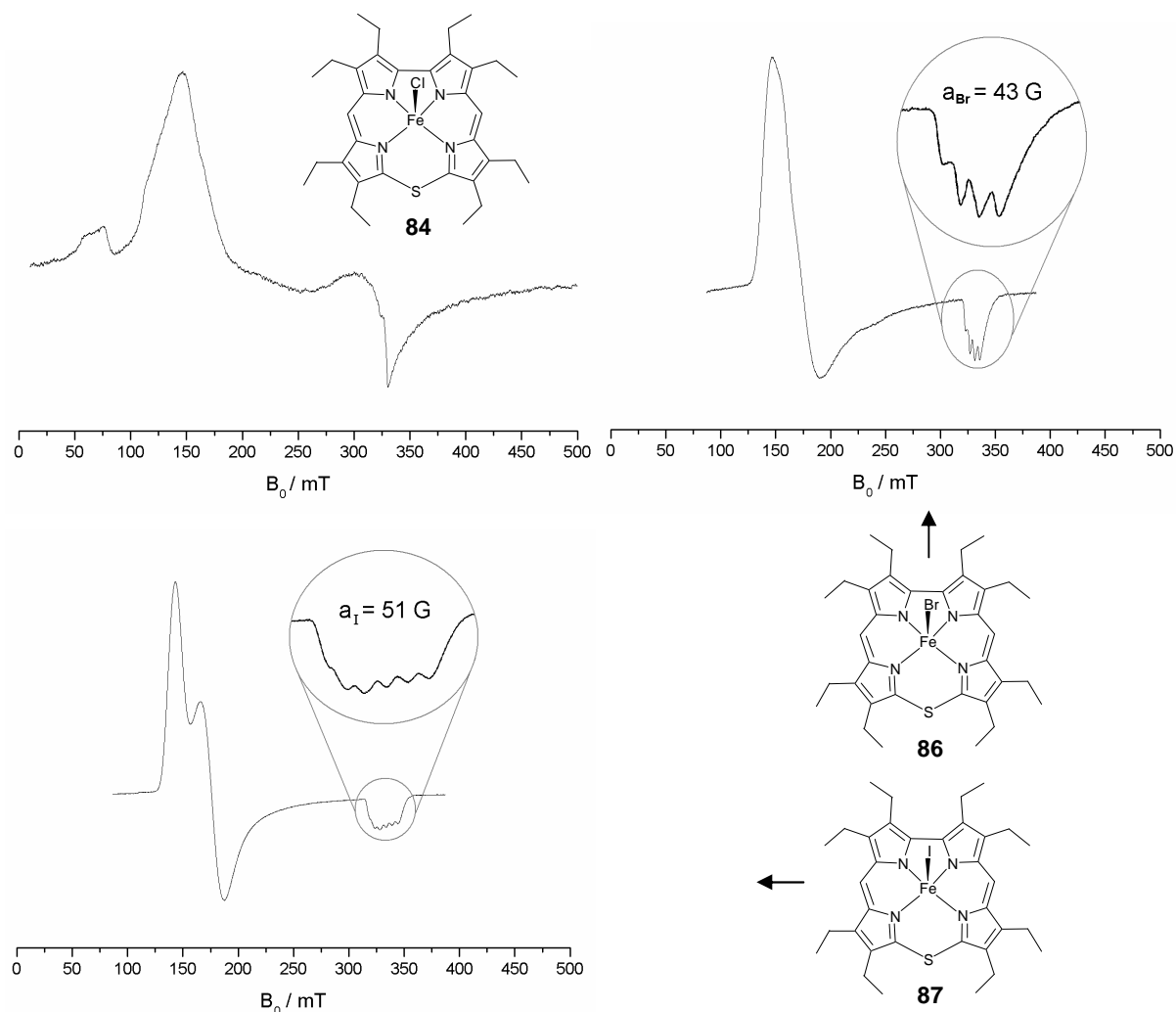


Abbildung 132: EPR-Spektren von OESCorFeCl (**84**), OESCorFeBr (**86**) und OESCorFeI (**87**) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 1.2/1, 9.2 GHz, 4 K). Die Ausschnitte zeigen die g_3 -Komponenten in Vergrößerung.

Die Spektren erinnern phänomenologisch an die der Oxacorrol-Komplexe **65**, **71** und **42**, weisen jedoch auch Unterschiede dazu auf. Auffallend in der Reihe ist besonders die Veränderung der Rhombizität, die auf den ersten Blick keinem klaren Trend folgt. Im Spektrum der Chlorido-Verbindung **65** ist das Signal bei 150 mT sehr stark verbreitert und weist eine Schulter bei einem g -Wert von 5.86 auf, was einer high spin-Eisen(III)-Verbindung entspricht. Zusätzlich findet man ein Signal bei einem ungewöhnlich hohen g -Wert von ca. 8.65. g -Werte dieser Größenordnung können häufig auf verbotene oder von angeregten Zuständen ausgehende Übergänge zurückgeführt werden. Das Signal der g_3 -Komponente weist zudem eine Spitze mit $g = 2$ auf, die wie in dem Spektrum des Oxacorrol-Pendants **65** auf ein π -Radikal hindeutet.

Das Spektrum des Bromido-Komplexes **86** zeigt die bereits für die analoge Oxacorrol-Verbindung **71** beobachtete Hyperfeinkopplung mit dem Bromido-Liganden. Die Kopplungskonstante a_{Br} beträgt 43 G und weicht damit nur minimal von der für den analogen Oxacorrol-Komplex **71** gefundenen ab. Auffallend ist die deutliche Verringerung der Rhombizität, die sich in einer Verschmälerung der g_{\perp} -Komponente zeigt. So sind die g_1 - und g_2 -Werte nicht einmal in der zweiten Ableitung voneinander zutrennen.

Für den Iodido-Komplex **87** findet man hingegen ein Spektrum, in dem g_1 und g_2 klar voneinander getrennt sind. Dies entspricht viel mehr den Erwartungen, da durch den Einbau eines Schwefelatoms in den Makrozyklus das Gesamtsystem aus elektronischer Sicht unsymmetrischer wird. Die g_3 -Komponente zeigt erneut eine Hyperfeinstruktur, die mit $a_I = 51$ G der für den Oxacorrol-Komplex **42** gemessenen entspricht. Auffällig ist, dass die Linien sehr viel breiter sind als im Spektrum der analogen Sauerstoff-Verbindung. Zusammen mit der deutlich vergrößerten Rhombizität des Spektrums kann man diesen Befund so interpretieren, dass sich die Lage des g -Tensors bezüglich des Molekül-Koordinatensystems verändert. Das führt zu einer schlechteren Auflösung der Hyperfeinstruktur, die im rhombischen Grenzfall der offenkettigen Komplexe nicht mehr sichtbar ist.

Betrachtet man erneut die 1H -NMR-Spektren der Verbindungen, so zeigt sich, dass das Spektrum des Chlorido-Komplexes **84** gegenüber dem der Bromido-Verbindung **86** verbreitert ist. Dies lässt sich auch für diese Verbindungsklasse mit dem Beitrag des mittels EPR detektierten organischen Radikals zu Spektrum des OESCorFeCl-Komplexes (**84**) erklären. Die Verbreiterung des Spektrums von OESCorFeI (**87**) muss jedoch auf einer anderen Ursache basieren, denn das EPR-Spektrum von **87** liefert keinerlei Anzeichen für das Vorliegen einer π -radikalischen Spezies.

Eine mögliche Erklärung dieser Phänomene, die jedoch aufgrund des geringen Datensatzes als höchst spekulativ anzusehen ist, wäre ein zunehmender Beitrag eines Halogen-Metall-charge transfer-Zustands, beispielsweise in Form von Konfigurationswechselwirkungen. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 bei der Interpretation der HFEPR-Spektren von OEBDPMnCl (**19**), OEBDPMnBr (**21**) und OEBDPMnI (**22**) diskutiert, kann dieser Beitrag für die schwereren Homologen dramatische Ausmaße annehmen, die im Falle des Iodido-Mangan-Komplexes **22**

zu einem Vorzeichenwechsel des Nullfeldaufspaltungsparameters D führen. Eine ähnliche Ursache der für die hier diskutierten Eisen(III)-Thiacorrol-Komplexe beobachteten Phänomene erscheint aus folgenden Gründen plausibel: Aufgrund der vergrößerten Kavität der Thiacorrole im Vergleich zu den analogen Oxacorrolen sollte die π -Bindung zwischen dem makrozyklischen Liganden und den Metall d_{π} -Orbitalen abnehmen. Dadurch wird eine Halogen-Metall- π -Bindung, die in die gleichen Orbitale des Metalls erfolgt, begünstigt. Ein $L_{ax}MCT$ -Zustand, welcher als Grenzfall einer solchen Bindung angesehen werden kann, sollte dementsprechend für den Iodido-Komplex **87** energetisch günstiger sein und somit über eine stärkere Konfigurationswechselwirkung einen größeren Beitrag zum Grundzustand dieser Verbindung leisten. Ein solcher charge transfer von Axialligand auf Metall führt zu einer Jahn-Teller-Verzerrung, die sich darin äußert, dass die Entartung zwischen den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen aufgehoben wird. Die daraus resultierende veränderte Wechselwirkung des Eisenions mit dem Makrozyklus könnte zum einen die Verbreiterung der Linien im 1H -NMR-Spektrum des Iodido-Komplexes und gleichzeitig die Aufspaltung der äquatorialen g -Tensor-Komponente in g_1 und g_2 erklären. Die veränderte Lage des g -Tensors in Bezug auf das Molekül-Koordinatensystem würde zudem der schlechter aufgelösten Iod-Hyperfeinstruktur Rechnung tragen.

UV-Vis-Spektroskopie

Abbildung 133 zeigt die UV-Vis-Spektren von $OEOCorFeCl$ (**65**), $OESCorFeCl$ (**84**), $OESCorFeBr$ (**86**) und $OESCorFeI$ (**87**) im Vergleich. Betrachtet man zunächst die beiden Chlorido-Komplexe **65** und **84**, so erkennt man eine sehr große phänomenologische Ähnlichkeit, wenngleich die Spektren deutlich gegeneinander verschoben sind. Im Spektrum des Thiacorrol-Komplexes **84** ist die Soret-Bande um 20 nm, die längerwelligen Banden lediglich um ca. 10 nm gegenüber denen der analogen Oxacorrol-Verbindung **65** verschoben. Dieser Befund steht in Einklang mit der Interpretation der Oxacorrolato-Spektren (Abschnitt 2.3.2), nach der besonders die Soret-Bande, welche auf $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zurückzuführen ist, von der Veränderung des Ligandengerüsts betroffen sein sollte. Die in analoger Weise beeinträchtigten Q-Banden werden vermutlich von anderen Übergängen überlagert und sind somit im Spektrum nicht sichtbar.

Unter der Annahme, dass die in Kapitel 2.3.2 beschriebene Zuordnung der Banden in den Spektren der Oxacorrol-Verbindungen auf die hier diskutierten Thiacorrole übertragen werden kann, ist ebenfalls eine vorsichtige Interpretation der elektronischen Spektren von **84**, **86** und **87** möglich. Nach dieser Zuordnung sind die beiden Banden bei 525 und 649 nm im Spektrum von $OEOCorFeCl$ (**65**) bzw. bei 657 und 535 nm im Spektrum von $OESCorFeCl$ (**84**) auf $L_{\text{aq}}MCT$ -Übergänge zurückzuführen. Innerhalb der homologen Reihe $OESCorFeCl$ (**84**) - $OESCorFeBr$ (**85**) - $OESCorFeI$ (**86**) beobachtet man eine Intensitätsabnahme dieser Banden. Dieser Befund kann mit dem im vorhergehenden Abschnitt diskutierten zunehmenden Beitrag eines $L_{ax}MCT$ -Zustands in Einklang gebracht werden, da ein solcher in Konkurrenz mit dem $L_{\text{aq}}MCT$ -Übergang steht und diesen entsprechend schwächen sollte.

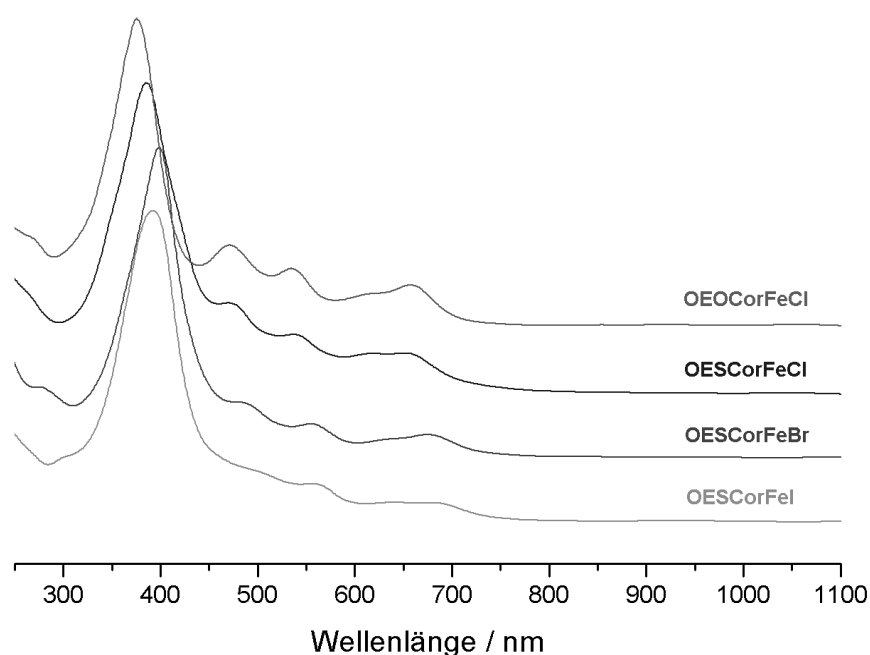


Abbildung 133: Elektronische Spektren von OEOPCorFeCl (**65**), OESCorFeCl (**84**), OESCorFeBr (**86**) und OESCorFeI (**87**) (CH₂Cl₂, RT).

Zusätzlich erkennt man, dass die Bande bei ca. 560 nm innerhalb der Reihe praktisch nicht an Intensität verliert. Dies spricht in Analogie zu der Interpretation der elektronischen Spektren von TPPFeCl für eine vibronische Kopplung dieser Bande, welche demnach als Q_v zu bezeichnen wäre. Innerhalb der homologen Reihe OESCorFeCl (**84**) - OESCorFeBr (**86**) - OESCorFeI (**87**) beobachtet man zudem die gleiche Verschiebung der Banden, wie diese bereits für die entsprechende Oxacorrol-Serie beschrieben wurde. Diese Veränderungen können daher auf die gleichen Ursachen (vermutlich die geringfügige Veränderung des Ligandenfeldes sowie eine Abnahme des *doming*) zurückgeführt werden. Anhand der Spektren der höheren Homologen **84**, **86** und **87** ist es also möglich, die bereits mit den anderen analytischen Methoden aufgezeigten Ähnlichkeiten zwischen den Oxa- und Thiacorrol-Komplexen zu bestätigen und gleichzeitig die gefundenen Unterschiede herauszuarbeiten.

Röntgenstrukturanalyse

Die beschriebenen Komplexe zeichnen sich allesamt durch eine hohe Tendenz zur Kristallisation aus. Die verschiedenen Verbindungen kristallisieren jedoch in sehr unterschiedlichen Formen, wobei Fluorido- **85** und Bromido-Komplex **86** zur Ausbildung sehr filigraner farnartiger Strukturen neigen, von denen keine röntgenfähigen Einkristalle erhalten werden konnten. Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Dichlormethanolösung der jeweiligen Substanz kristallisieren Chlorido- **84** und Iodido-Komplex **87** hingegen in Rhomben aus, die für kristallographische Untersuchungen geeignet sind. Abbildung 134 zeigt die Molekülstrukturen der zwei Verbindungen im Vergleich.

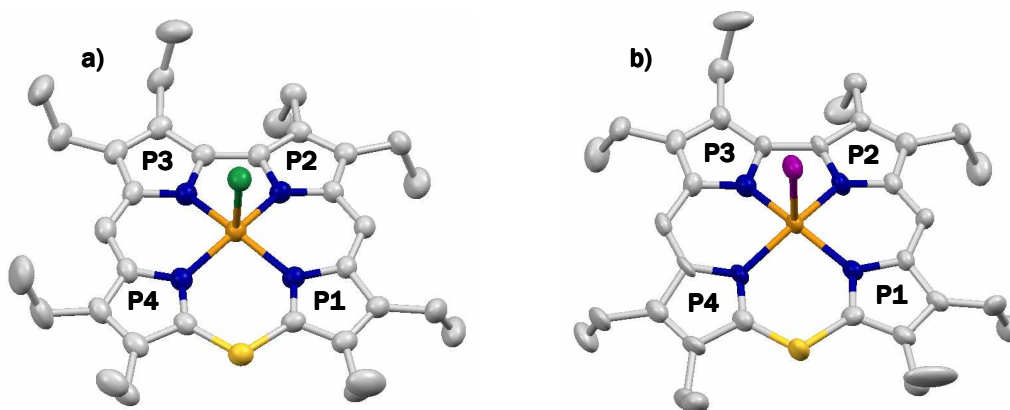


Abbildung 134: Molekülstrukturen der beiden Halogenido-Thiacorrolato-Eisen(III)-Komplexe a) OESCorFeCl (**84**) und b) OESCorFeI (**87**). Die Ellipsoide beinhalten 50% der Elektronendichte, die Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

Trotz der Rigidität des porphyrinoiden Liganden findet man einige signifikante Unterschiede in der äquatorialen Koordinationssphäre. So erkennt man bereits in der vereinfachten Darstellung des Ringgerüsts die unterschiedliche Verdrehung der Pyrrolringe gegen die mittlere Thiacorrolebene (Abbildung 135). Insbesondere die Pyrrolringe P2 und P4 sind in der Iodido-Verbindung deutlich aus der Ebene herausgedreht.

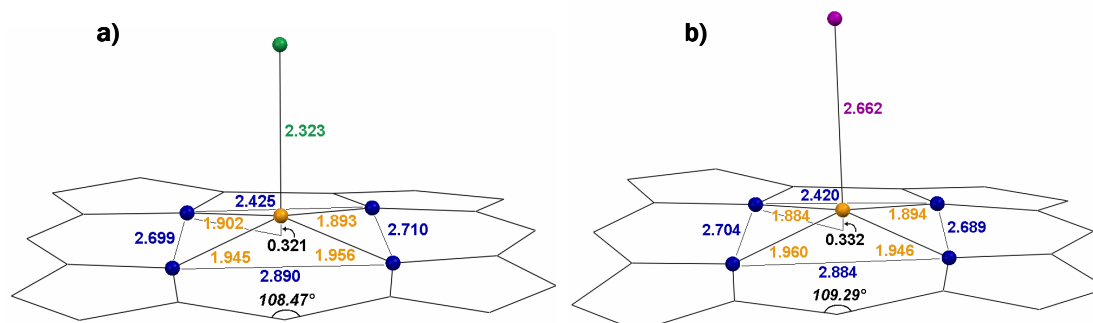


Abbildung 135: Vereinfachte Darstellung der Grundgerüste der Komplexe a) OESCorFeCl (**84**) und b) OESCorFeI (**87**) mit ausgewählten Bindungslängen und Abständen /Å. Die Fe-N-Bindungslängen sind in orange, die N-N-Abstände in blau dargestellt.

Insgesamt ist der Chlorido-Komplex **84** stärker planarisiert und symmetrischer, was sich auch an den geringeren Unterschieden zwischen den Eisen-Stickstoff-Bindungslängen und den Stickstoff-Stickstoff-Abständen ablesen lässt. Zudem zeigt das Eisenatom ein schwächeres *doming* als in der Iodido-Verbindung **87**. Diese Unterschiede stehen im Gegensatz zu den Beobachtungen, die für die entsprechenden Oxacorrol-Komplexe **65** und **42** gemacht wurden, wo sowohl das *doming* als auch die Verzerrung des Makrozyklus innerhalb der homologen Reihe abnimmt. Durch den Einbau des Schwefelatoms wird zudem die Kavität vergrößert, was sich in im Vergleich zu den Oxacorrol-Komplexen längeren Eisen-Stickstoff-Bindungslängen widerspiegelt. Gleichzeitig rutscht das Eisenatom weiter in die N₄-Ebene, was dazu führt, dass das *doming* bei den Thiacorrol-Komplexen geringer ausfällt als bei den Oxacorrol-Analoga. Trotz der Aufweitung des Systems ändern sich die relativen Eisen-Stickstoffabstände nur geringfügig, d.h. das Zentralatom befindet sich in beiden Verbindungen deutlich näher an den Stickstoffatomen der Pyrrolringe P2 und P3. Einen Überblick über die Abstände der Gerüst-atome von der mittleren Ebene des Thiacorrolrings gibt Abbildung 136.

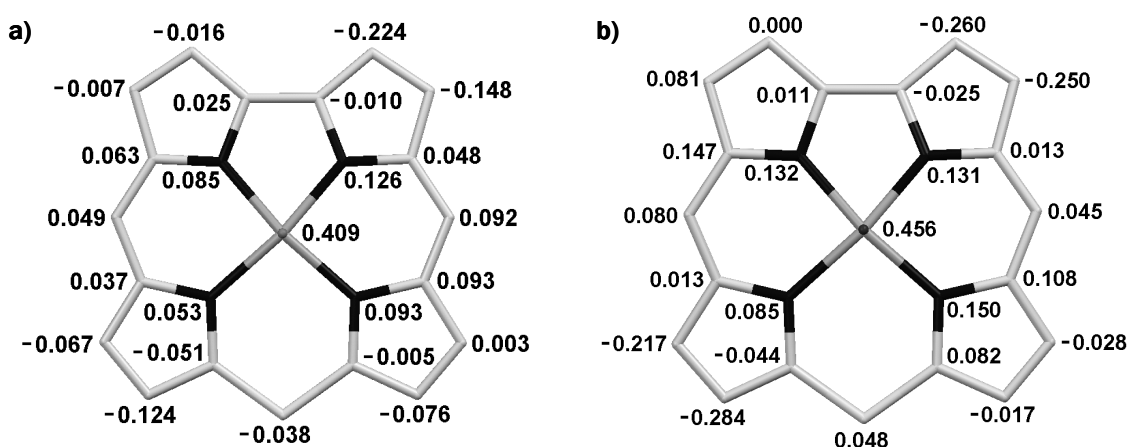


Abbildung 136: Abstände der Gerüst-atome von der mittleren Thiacorrolebene /Å. a) OESCorFeCl (**84**), b) OESCorFeI (**87**).

Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Trends bei Thia- und Oxacorrol-Komplexen liegt in der unterschiedlichen Anordnung der Moleküle im Kristallgitter begründet. So kristallisiert der Chlorido-Komplex **84** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, der Iodido-Komplex hingegen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, ist die Packung der Komplexe OEOCorFeCl (**65**), OEOCorFeBr (**71**) und OEOCorFeI (**42**) im Kristall praktisch identisch. Zudem ordnen alle Moleküle in gleicher Weise fehl, was dazu führt, dass die ermittelten Daten von geringerer Genauigkeit sind. Keine der beiden Thiacorrol-Verbindungen ist hingegen fehlgeordnet, und im Kristall von OESCorFeCl (**84**) sind pro Thiacorrol-Einheit zwei Dichlormethanmoleküle eingelagert. Abbildung 137 zeigt die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle.

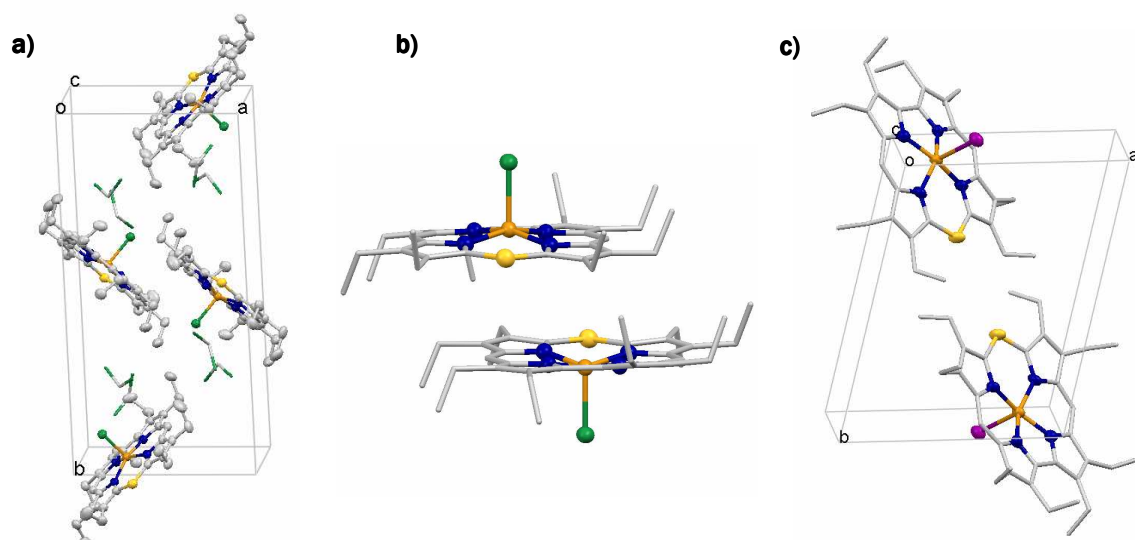


Abbildung 137: Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle a) OESCorFeCl (**84**), c) OESCorFeI (**87**) und b) Darstellung der π -Dimere von OESCorFeCl **84**.

In der asymmetrischen Einheit des Chlorido-Komplexes **84** befinden sich zwei Thiacorrol-moleküle, in der asymmetrischen Einheit der Iodido-Verbindung **87** lediglich ein Molekül. Damit ergibt sich eine Anzahl von vier bzw. zwei Molekülen in der Elementarzelle. Aus der Anordnung in der Elementarzelle ergibt sich automatisch der Aufbau im Kristall. So sind in der Kristallstruktur von OESCorFeI (**87**) die Moleküle paarweise antiparallel zueinander angeordnet und bilden Doppelstränge aus, die sich wiederum nebeneinander zu Schichten zusammenlagern (Abbildung 138b). Durch Stapeln dieser Doppelschichten gelangt man zu der dreidimensionalen Raumstruktur. Dieses Packungsmuster wurde bereits für die Oxacorrol-Komplexe gefunden und soll deshalb an dieser Stelle nicht näher erläutert werden.

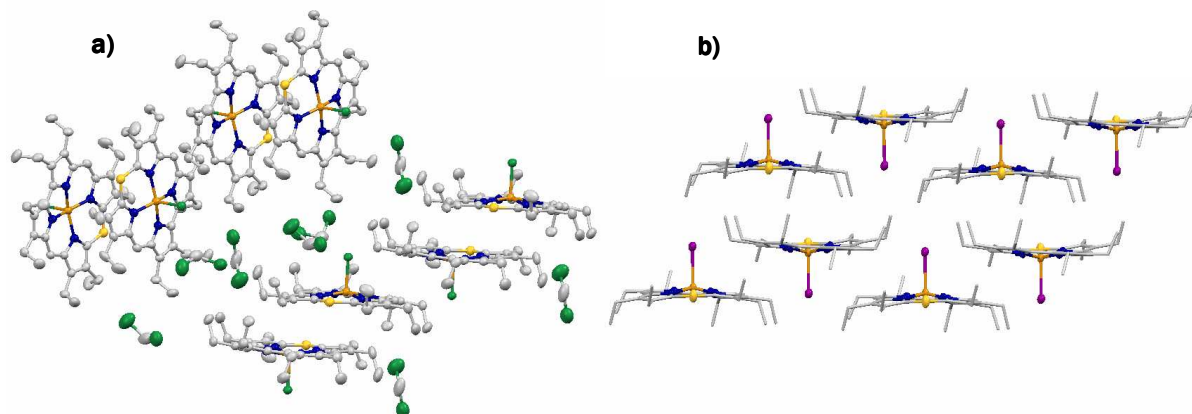


Abbildung 138: Anordnung der Moleküle im Kristall a) OESCorFeCl (**84**), b) OESCorFeI (**87**).

Die Chlorido-Verbindungen **84** weist eine davon verschiedene Kristallstruktur auf, die als ABAB-Schichtstruktur bezeichnet werden kann. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Strukturen der makrozyklischen Verbindungen stehen die Moleküle unterschiedlicher Schichten senkrecht zueinander. Der dabei entstehende Hohlraum wird von Dichlormethan-molekülen besetzt, die mit den Wasserstoffatomen in Richtung Axialligand weisen und mit diesem in Dipol-Dipol-

Wechselwirkungen treten können (Abbildung 138a). Innerhalb einer Schicht lässt sich die Anordnung der Moleküle am besten als Aneinanderreihung von cofacialen π -Dimeren beschreiben. Dabei lagern zwei Moleküle so zusammen, dass das jeweils andere Molekül die sechste Koordinationsstelle am Zentralatom besetzt.

Eine solche Anordnung der Makrozyklen untereinander ist ein häufig anzutreffendes Strukturmerkmal in der Porphyrin-Chemie. Um diese π - π -Wechselwirkungen systematisch beschreiben zu können, haben Scheidt und Lee die geometrischen Parameter *mean plane separation* (MPS) und *lateral shift* (LS) eingeführt.^[99] Diese sind definiert als Abstand zwischen den mittleren Ebenen des porphyrinoiden Grundgerüsts der beiden Moleküle in der π - π -Dimer-Einheit (MPS) und der Projektion des Metall-Metall-Vektors auf die mittlere Ebene eines Moleküls (LS) (Abbildung 139).

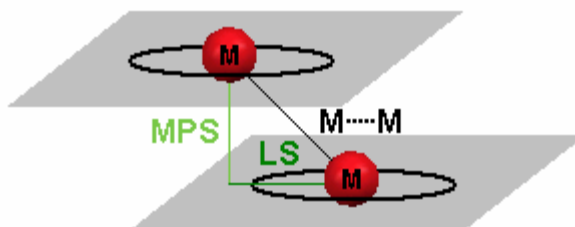


Abbildung 139: Schematische Darstellung der geometrischen Parameter MPS und LS sowie des mit M-M abgekürzten Metall-Metall-Abstandes innerhalb einer cofacialen Dimer-Einheit.

Bei der Ermittlung dieser Parameter für eine Vielzahl von Molekülen hat sich gezeigt, dass klassische Porphyrin-Komplexe zumeist LS-Werte von ca. 1.5, 3.5 oder >5 Å aufweisen. Auf dieser Grundlage basierend haben die Autoren eine Klassifizierung solcher Dimer-Komplexe anhand der lateralen Verschiebung (LS) vorgeschlagen, wobei die π - π -Wechselwirkung für LS-Werte von ca. 1.5 Å als stark, um ca. 3.5 Å als mittel und für $LS > 5$ Å als schwach bezeichnet wird. In Tabelle 30 sind die drei Parameter MPS, LS und M-M für die in diesem Kapitel untersuchten Metallkomplexe aufgelistet.

Tabelle 30: Übersicht über die geometrischen Parameter MPS, LS und M–M für die in diesem Kapitel untersuchten Komplexe.

Komplex	MPS	LS	M–M
OEOCorMnF (59)	3.399	5.098	6.127
OEOCorMnCl (60)	3.723	4.527	5.861
OEOCorMnBr (61)	3.681	4.378	5.720
OEOCorMnI (62)	3.639	4.396	5.707
OEOCorFeF (70)	3.394	4.420	5.573
OEOCorFeCl (65)	3.667	4.343	5.684
OEOCorFeBr (71)	3.631	4.258	5.596
OEOCorFeI (42)	3.634	4.308	5.636
OESCorFeCl (84)	3.462	4.815	5.931
OESCorFeI (87)	5.196	6.171	8.067

Anhand dieser Daten kann eine weitere Ursache für das verringerte *doming* in dem OESCorFeCl-Komplex (**84**) gegenüber der analogen Iodido-Verbindung ausgemacht werden. Durch die cofaciale Anordnung der Moleküle mit geringer lateraler Verschiebung steigt die Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum des einen und dem Thiacorrol-Gerüst des anderen Moleküls. Dadurch wird das Eisenatom in beiden Einheiten in die Kavität des Liganden hineingezogen, was automatisch zu einer Verringerung des *doming* führt.

Die Bestimmung der Größen MPS und LS für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zeigt zudem, dass sich die Mangan- und Eisen-Oxacorrol-Komplexe in Bezug auf die Ausbildung von π – π -Dimeren im Kristall ähnlich verhalten. So sinkt innerhalb der homologen Reihe der Wert für die laterale Verschiebung, wobei Bromido- und Iodido-Komplex sich sehr jeweils sehr ähnlich sind. Der Vergleich mit den Porphyrinen zeigt, dass sich die bisher betrachteten Verbindungen bei anderen LS-Werten, insbesondere 4.3 häufen. Dimer-Einheiten mit starker Wechselwirkung, d.h. LS-Werten von ca. 1.5 Å konnten bisher nicht beobachtet werden. Ob dieser Befund charakteristisch für diese Substanzklasse ist, kann derzeit noch nicht beantwortet werden.

2.4 Reaktivität der axialen Position

2.4.1 (BDPFe)₂O

Bei der Synthese des OEBDPFeCl-Komplexes (**25**) konnte in einigen Fällen eine neue, schwach paramagnetische Spezies isoliert werden. Diese stellt insbesondere dann das Hauptprodukt dar, wenn mit größeren Mengen Triethylamin gearbeitet, oder aber die Eisenchlorid-Lösung nicht vorgelegt, sondern zu der basischen Ligandenmischung gegeben wird. Die Literatur legt nahe, dass es sich dabei um den oxidoüberbrückten, zweikernigen (OEBDPFe)₂O-Komplex (**26**) handelt. Um diese Vermutung zu verifizieren, wurden μ -Oxido-Verbindungen von OEBDPFe^{III} (**26**), HEDMBDPFe^{III} (**88**), TETMBDPFe^{III} (**89**) und DMHEBDPFe^{III} (**90**) gezielt hergestellt und charakterisiert.

Darstellung

Die μ -Oxido-Verbindungen der methyl- und ethylsubstituierten BDPFe-Komplexe können nach der gleichen Methode erhalten werden, die bereits für die Darstellung von OEBDPFeCl (**25**, Kapitel 2.1.2) beschrieben wurde, wobei für die wässrige Aufarbeitung verdünnte NaOH-Lösung anstelle von verdünntem Ammoniak eingesetzt wird. Die Verbindungen sind im Gegensatz zu den einkernigen Komplexen auch in apolaren Lösungsmitteln wie Pentan oder Hexan löslich, was die Aufreinigung deutlich erschwert. So können die gewünschten Produkte nicht durch Umkristallisation angereichert werden. Für diese Spezies bietet sich jedoch die Möglichkeit, durch sehr schnelle Chromatographie an Aluminiumoxid, welches mit 15% konzentriertem Ammoniak deaktiviert wurde, saubere Verbindungen zu erhalten. Für die chromatographische Reinigung ist essentiell, dass mit Überdruck gearbeitet wird, der nur einmal zum Wechsel des Laufmittels von Hexan/CH₂Cl₂ zu reinem CH₂Cl₂ kurz entspannt wird. Ein Unterbrechen des Lösungsmittelflusses führt umgehend zu einer Zersetzung des Produkts auf der Säule, was neben erheblichen Ausbeuteverlusten eine Verunreinigung der Produktfraktion mit freiem BDP-Liganden mit sich bringt. Die kontinuierliche Steigerung der Polarität des Laufmittels wird deshalb am besten bewerkstelligt, indem man die Dichlormethan-Phase vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Für Derivate, die direkt als Chlorido-Komplexe dargestellt werden können, empfiehlt es sich, die Reinigung auf der Stufe des einkernigen Komplexes durchzuführen und die saubere Verbindung durch wiederholte Extraktion mit verdünnter NaOH-Lösung in das entsprechende μ -Oxido-Produkt zu überführen. Mit den beschriebenen Methoden können abhängig vom Substitutionsmuster Ausbeuten von 21 bis 40% ausgehend von Pyrrol und Diformylbipyrrol erzielt werden. Abbildung 140 zeigt die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Derivate mit den maximal erzielten Ausbeuten.

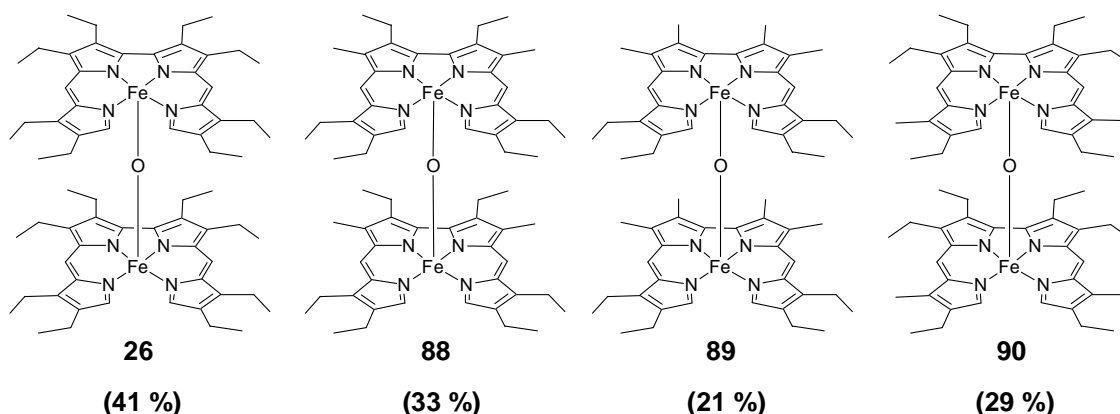


Abbildung 140: Unterschiedlich substituierte Derivate der oxidoüberbrückten BDPFe-Komplexe (Ausbeute).

Spektroskopische Charakterisierung

Das Vorliegen einer oxidoüberbrückten, stark antiferromagnetisch gekoppelten Verbindung kann sehr einfach mittels ¹H-NMR-Spektroskopie gezeigt werden. Im Gegensatz zu den einkernigen Komplexen weichen die chemischen Verschiebungen nur geringfügig von denen entsprechender diamagnetischer Verbindungen ab. Gleichzeitig werden die Signale schärfer, wobei allerdings keine Feinstruktur aufgelöst ist. Beide Effekte lassen sich mit einer stark antiferromagnetischen Kopplung der paramagnetischen Metallzentren erklären, die zu einer nahezu vollständigen gegenseitigen Auslöschung der magnetischen Momente der beiden Eisenzentren führt.* Die Hoffnung, an diesen Spezies NOESY-Untersuchungen durchführen zu können, scheiterte jedoch erneut an der immer noch zu geringen Relaxationszeit T₁. Die einzelnen Signale konnten jedoch anhand der unterschiedlich substituierten Derivate eindeutig zugeordnet werden. Abbildung 141 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der verschiedenen ethyl- und methylsubstituierten Komplexe im Vergleich.

Besonders auffällig ist, dass sich die Signalabfolge der einzelnen Positionen gegenüber den einkernigen Komplexen verändert. Dies zeigt, dass bei nahezu vollständig antiferromagnetisch gekoppelten Systemen der diamagnetische Anteil an der chemischen Verschiebung nicht mehr vernachlässigbar ist, sondern im allgemeinen zum dominieren Faktor des Spektrums wird. So weisen die Signale der direkt pyrrolisch gebundenen α-Protonen die größte chemische Verschiebung auf, wohingegen die Signale der Methylprotonen der Ethylgruppen im Bereich von 1.2 bis 1.5 ppm überlagern. Die genaue Zuordnung der einzelnen Signale ist Tabelle 31 zu entnehmen.

* Da solche Systeme einen Grundzustand von S = 0 besitzen, sind die paramagnetische Anteile an der chemischen Verschiebung ausschließlich auf die partielle Population der angeregten Zustände S = 1 und S = 2 zurückzuführen.^[100]

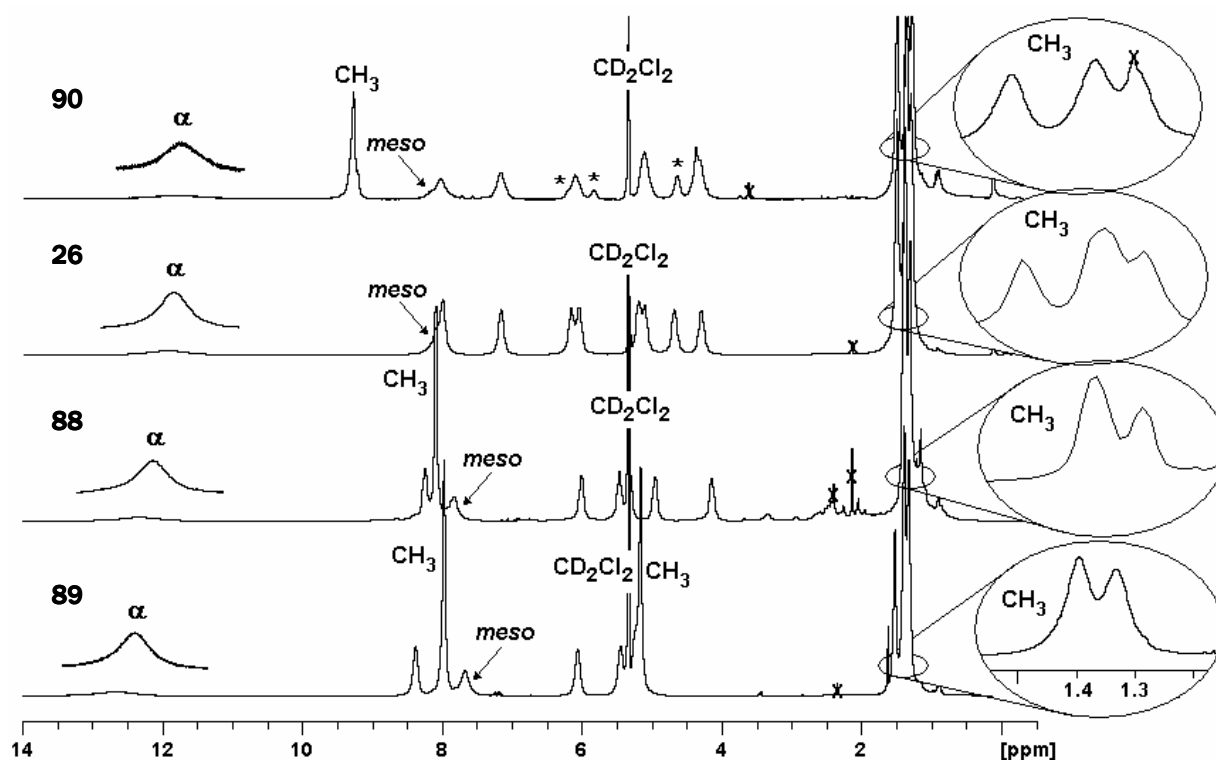


Abbildung 141: ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen (DMHEBDPFe)₂O (**90**), (OEBDPFe)₂O (**26**), (HEDMBDPFe)₂O (**88**) und (TETMBDPFe)₂O (**89**) (400 MHz, CD₂Cl₂, RT). Die Ausschnitte zeigen die Bereiche von 1.2 bis 1.5 ppm in Vergrößerung. Verunreinigungen sind mit X, Signale des unsymmetrischen 8, 9'-dimethylsubstituierten Komplexes im Spektrum von **90** mit * gekennzeichnet.

Tabelle 31: Chemische Verschiebungen der unterschiedlichen Protonen im ¹H-NMR der Verbindungen (DMHEBDPFe)₂O (**90**), (OEBDPFe)₂O (**26**), (HEDMBDPFe)₂O (**88**) und (TETMBDPFe)₂O (**89**) in der angegebenen Reihenfolge (400 MHz, CD₂Cl₂, RT).

	H3a, H3a' (H3b, H3b')	H4a, H4a' (H4a, H4a')	H6, H6'	H8a, H8a' (H8a, H8a')	H9a, H9a' (H9a, H9a')	H10, H10'
(DMHEBDPFe) ₂ O (90)	5.11, 4.30 (1.34)	7.15, 6.10 (1.48)	8.02	9.28 (-)	5.11, 4.64 (1.27)	11.80
(OEBDPFe) ₂ O (26)	5.09, 4.28 (1.35)	7.14, 6.14 (1.49)	8.05	7.98, 6.03 (1.35)	5.17, 4.66 (1.28)	11.90
(HEDMBDPFe) ₂ O (88)	5.45, 4.12 (1.37)	8.07 (-)	7.81	8.23, 5.99 (1.37)	5.29, 4.94 (1.28)	12.29
(TETMBDPFe) ₂ O (89)	5.15 (-)	7.96 (-)	7.66	8.36, 6.04 (1.38)	5.43, 5.23 (1.32)	12.64

Anhand von massenspektrometrischen Untersuchungen konnte die Konnektivität der Verbindungen bestätigt werden. So findet man in allen vier Fällen jeweils ein Signal für den

protonierten Zweikern-Komplex sowie als Hauptsignal die Masse der BDPFe-Einheit, welche durch Spalten der Verbindung an der Sauerstoffbrücke entsteht.

Auf die Aufnahme von EPR-Spektren wurde in diesem Fall verzichtet, da für stark antiferromagnetisch gekoppelte integer spin-Systeme im konventionellen X-Band lediglich paramagnetische Verunreinigungen detektierbar sind.* Um trotzdem einen Einblick in die Elektronenstruktur dieser Verbindungen zu erhalten, wurde an der vollständig ethyl-substituierten Verbindung exemplarisch eine *Mößbauer*-Messung durchgeführt.

Das erhaltene *Mößbauer*-Spektrum (Abbildung 142) zeigt, dass es sich um einen Komplex mit untereinander identischen Eisenzentren handelt. Die Isomerieverschiebung ($0.257 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) wie auch die Quadrupolaufspaltung ($0.827 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) liegen dabei in einem Bereich, der typisch für high spin-Eisen(III)-Verbindungen ist (Kapitel 2.1.2, Abbildung 40).^[65]

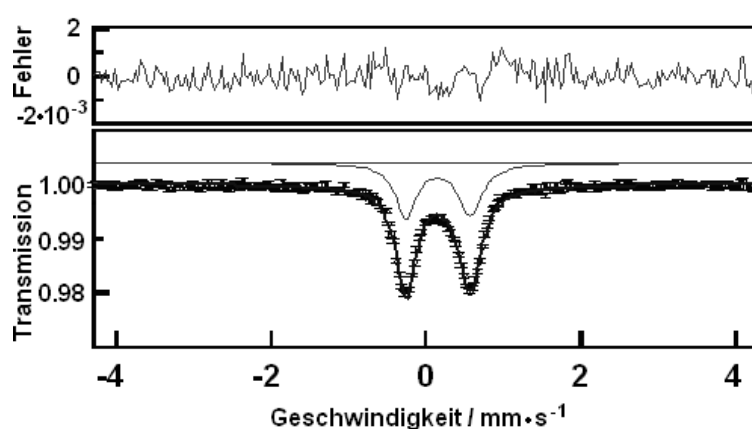


Abbildung 142: *Mößbauer*-Spektrum von (OEBDPFe)₂O (**26**) bei Raumtemperatur.

Die erhaltenen μ -Oxido-Spezies sind demnach die einzigen offenkettigen Derivate, die auch im Festkörper einen reinen high spin-Zustand besitzen. Um diesen Befund zu untermauern, ist eine genauere Betrachtung der Kristallstrukturen der μ -Oxido-Derivate speziell in Hinblick auf die Eisen-Stickstoff-Bindungslängen besonders hilfreich. Von drei der vier unterschiedlich substituierten μ -Oxido-Komplexe konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten werden. Abbildung 143 und Abbildung 144 zeigen die Molekülstrukturen von (OEBDPFe)₂O (**26**), (HEDMBDPFe)₂O (**88**) und (TETMBDPFe)₂O (**89**) im Kristall.

* Die Literatur^[100] gibt für verschiedene dinukleare sauerstoffverbrückte Eisenporphyrine Austauschkopplungskonstanten von $J = -155$ bis -190 cm^{-1} an, d.h. $J \gg D$. Die Systeme weisen dementsprechend einen Grundzustand von $S = 0$ auf und sind im konventionellen Feld- und Frequenzbereich *EPR-silent*.

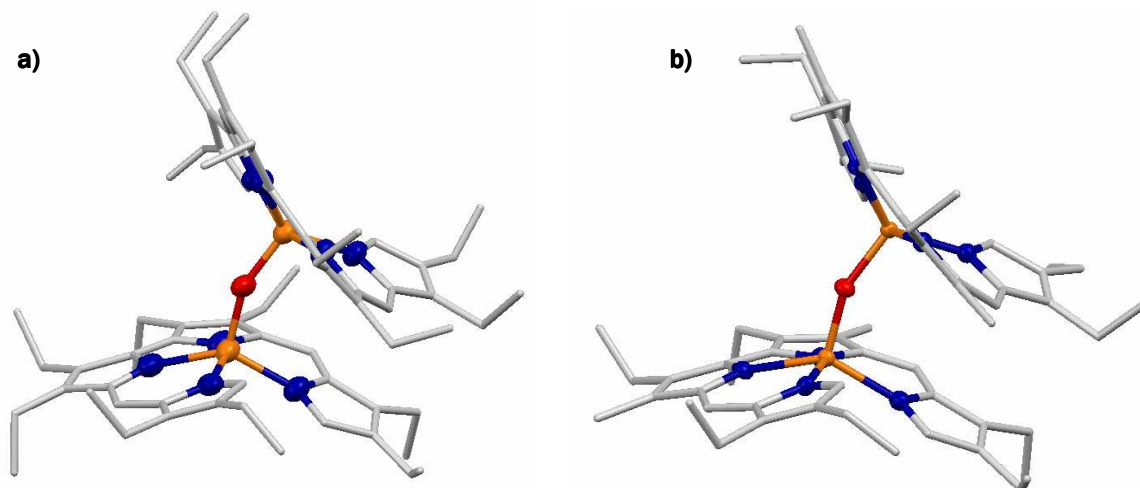


Abbildung 143: Molekülstrukturen der Verbindungen a) (OEBDPFe)₂O (**26**) und b) (HEDMBDPFe)₂O (**88**) bei 193 K. Die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Auffallend ist, dass in allen drei Verbindungen die beiden verknüpften BDPFe-Einheiten spiegelverkehrt um ca. 90° gegeneinander verdreht sind, d.h. es kommen jeweils die Pyrrolringe P1 und P3', P2 und P2', P3 und P1' sowie P4 und P4' übereinander zu liegen. Zusammen mit dem Brückenwinkel Fe-O-Fe von 154.55° (**26**), 156.89° (**88**) bzw. 132.96° (**89**) in den einzelnen Derivaten führt diese Anordnung zu einer klammerartigen Struktur des Moleküls mit freiem Raum zwischen den beiden Pyrrolschen P4 und P4' (Abbildung 144).

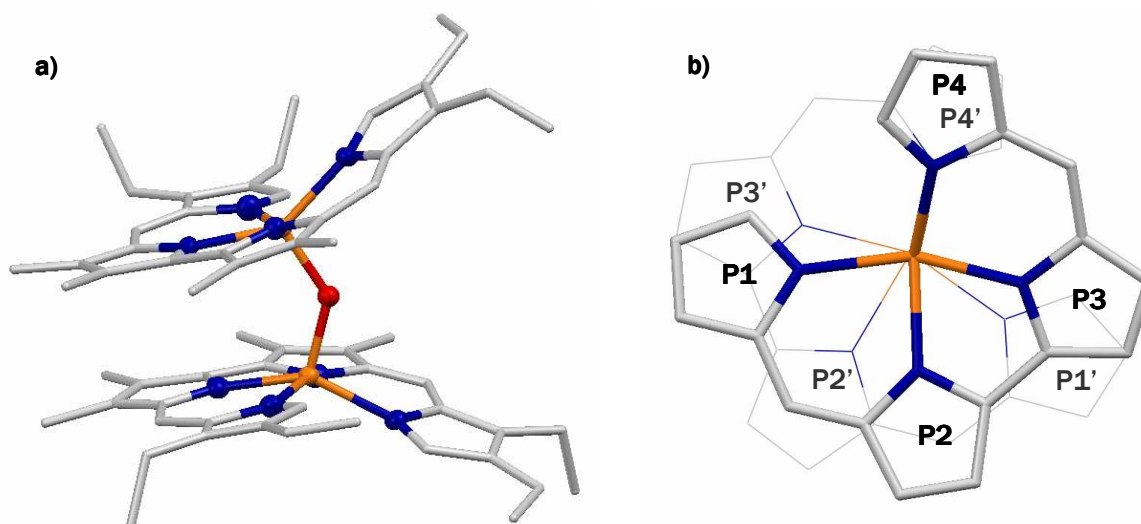


Abbildung 144: a) Seitenansicht und b) Aufsicht auf den (TETMBDPFe)₂O-Komplex (**89**) im Kristall. PX und PX' bezeichnen einander entsprechende Pyrrolringe. Die Wasserstoffatome in a) und b) sind ebenso wie die Alkylgruppen in b) zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Dieses Volumen wird in den methylsubstituierten Derivaten **88** und **89** von einem Dichlormethanmolekül ausgefüllt. Im Falle der vollständig ethylsubstituierten Verbindung **26** schiebt sich ein weiteres (OEBDPFe)₂-Molekül mit dem schmalen Ende in die Lücke. Diese

Unterschiede in der Raumerfüllung führen zu veränderten Packungen der verschiedenen Verbindungen, welche in Abbildung 145 dargestellt sind.

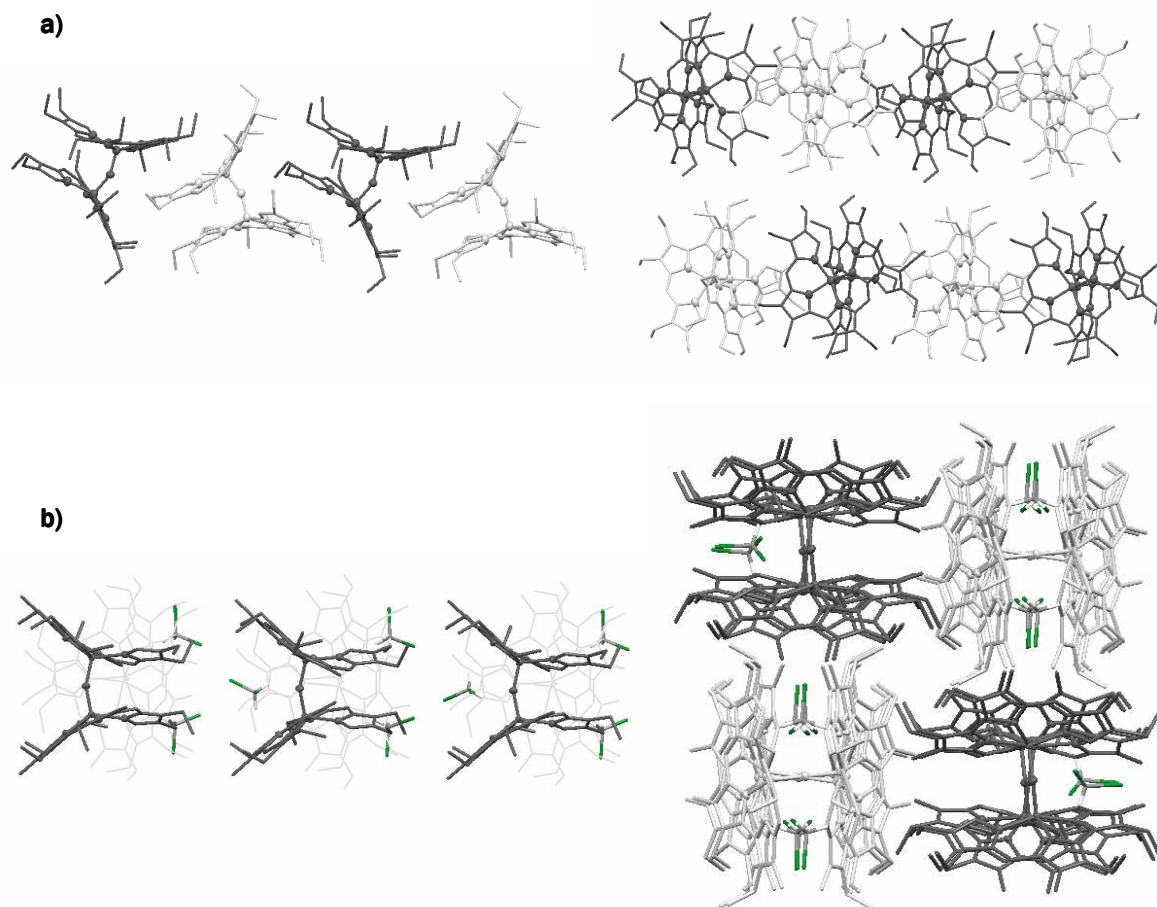


Abbildung 145: Anordnung von a) (OEBDPFe)₂O (**26**) sowie b) (HEDMBDPFe)₂O (**88**) im Kristall.

Die beiden in Abbildung 145 gezeigten Kristallstrukturen kann man am besten beschreiben, wenn man das Gitter in Einzelstränge zerlegt, welche aneinandergereiht den dreidimensionalen Kristall aufbauen. Die gedachten Einzelstränge der Octaethyl-Verbindung **26** bestehen aus abwechselnd um ca. +45° und -45° gegeneinander gedrehten Molekülen, die durch diese Anordnung ineinander greifen und so eine optimale Raumerfüllung ermöglichen. Die Einzelstränge lagern sich parallel zusammen, sodass jedes Molekül der einen Orientierung (dunkelgrau) von sechs Molekülen der um 45° gedrehten Ausrichtung (hellgrau) umgeben wird und umgekehrt. Anders formuliert kann man die Struktur vom NaCl-Gitter ableiten, indem man die Anionengitterplätze mit den Molekülen einer Orientierung, die Kationengitterplätze mit denen der anderen Orientierung besetzt. Die Gitterlücken werden dabei mit fehlgeordnetem *n*-Hexan besetzt, welches in dieser Verfeinerung mit der *Platon*-Funktion *SQUEEZE*^[95] entfernt wurden.

In Komplex **88** bestehen die gedachten Einzelstränge aus identisch orientierten Molekülen, die sich in einer Art Kopf-Schwanz-Anordnung zusammenlagern. Die daraus resultierenden Lücken zwischen den Einzelmolekülen werden von jeweils zwei Dichlormethanmolekülen pro μ -Oxido-

Einheit besetzt. Die dreidimensionale Kristallpackung erhält man durch Aneinanderreihen von um 90° entlang der Achse des Strangs gegeneinander gedrehten Einzelsträngen.

Deutlich komplizierter verhält es sich mit der tetramethylsubstituierten Verbindung **89**. In der Elementarzelle der Kristallstruktur dieser Verbindung befinden sich acht Moleküle, die wiederum paarweise zueinander enantiomer sind (Abbildung 146). Die gleichfarbig dargestellten Enantiomere befinden sich dabei in den entgegengesetzten Ecken der Elementarzelle und sind durch eine Art Inversionszentrum miteinander verbunden, welches vorhanden wäre, wenn identische Moleküle, nicht Enantiomere die zueinander inversen Positionen besetzen würden.

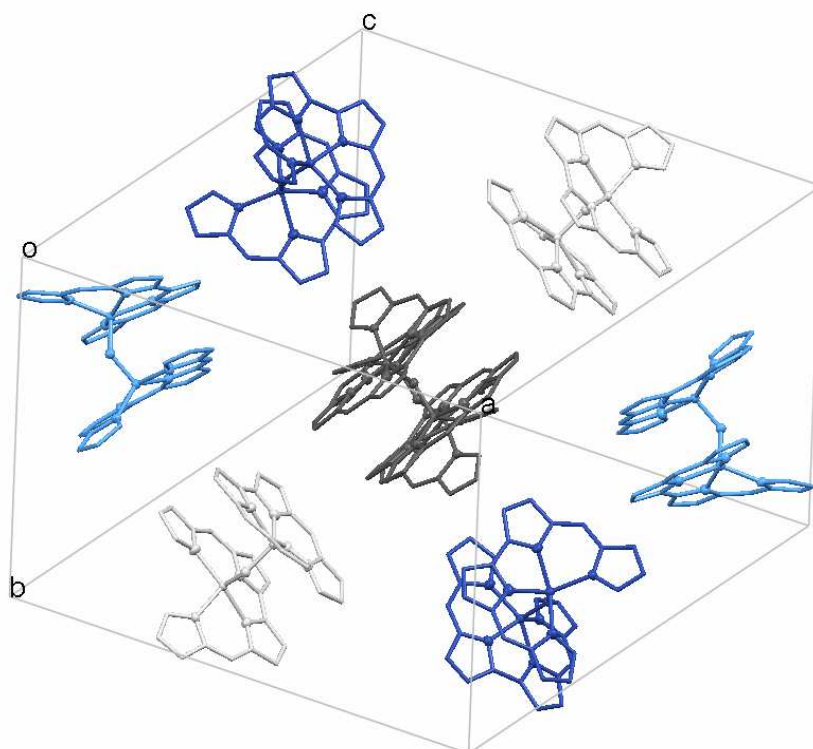


Abbildung 146: Anordnung von (TETMBDPFe)₂O (**89**) in der Elementarzelle. Zueinander enantiomere Moleküle inverser Orientierung sind in einer Farbe dargestellt. Die Alkylsubstituenten und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Die vier unterschiedlich ausgerichteten Enantiomerenpaare lassen sich wiederum durch zwei 45°-Drehungen um zueinander orthogonale Achsen ineinander überführen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf eine Darstellung des durch Aneinanderreihung mehrerer Elementarzellen entstehende Gitter verzichtet.

Zur Untermauerung des mittels *Mößbauer*-Spektroskopie ermittelten high spin-Zustands der einzelnen OEBDPFe-Einheiten können die Eisen-Stickstoff-Bindungslängen herangezogen werden. Wie in Tabelle 32 gezeigt, betragen die Fe-N-Abstände im Durchschnitt 2.056 Å und sind dementsprechend um ca. 0.12 Å gegenüber denen der Halogen-Analoga verlängert. Sie liegen damit im typischen Bereich der Fe-N-Bindungslängen von high spin-Eisen(III)-Porphyrin-Komplexen.^[101]

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° der verschiedenen μ -Oxido-bis-[bidipyrinatoeisen(III)]-Komplexe **26**, **88** und **89** im Vergleich zu OEBDPFeCl (**25**), (OEPFe)₂O (trikline Form)^[102] und (TPPFe)₂O^[103]. Für Verbindung (OEBDPFe)₂O (**26**) sind die gemittelten Werte über die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit angegeben. In der asymmetrischen Einheit von (HEDMBDPFe)₂O (**88**), (TPPFe)₂O und (OEPFe)₂O befindet sind aufgrund der hohen Symmetrie der Verbindung lediglich eine halbe Molekül-Einheit, sodass sich paarweise identische Tabellenwerte ergeben.

*Die Daten von OEBDPFeCl (**25**) beziehen sich auf die monokline Struktur.

	26	88	89	OEBDPFeCl*(25)	(OEPFe) ₂ O	(TPPFe) ₂ O
Fe-N1	2.058	2.063	2.058	1.978	2.074(3)	2.087
Fe-N2	2.038	2.045	2.043	1.896	2.078(3)	2.094
Fe-N3	2.039	2.067	2.061	1.897	2.074(3)	2.090
Fe-N4	2.065	2.050	2.062	1.978	2.077(3)	2.076
Fe-N5	2.062	2.063	2.061	-	2.074(3)	2.087
Fe-N6	2.038	2.045	2.048	-	2.078(3)	2.094
Fe-N7	2.056	2.067	2.062	-	2.074(3)	2.090
Fe-N8	2.082	2.050	2.064	-	2.077(3)	2.076
Ø Fe-N	2.055	2.056	2.057	1.935	2.076	2.087
∠ Fe-O-Fe	154.55	156.89	132.96	-	172.2(2)	174.5(1)
∠ N1-Fe-N3	133.32	135.62	138.31	145.36	153.45(12)	151.1(1)
∠ N2-Fe-N4	153.67	153.47	153.38	166.25	153.15(13)	153.9(2)
∠ N5-Fe-N7	137.16	135.62	139.30	-	153.45(12)	151.1(1)
∠ N6-Fe-N8	154.39	153.47	153.48	-	153.15(13)	153.9(2)
∠ N4-Fe-O	107.82	107.09	103.36	-	100.98(14)	102.6(2)
∠ N8-Fe-O	105.54	107.09	104.74	-	100.98(14)	102.6(2)
∠ N2-Fe-O	116.53	115.36	114.42	-	105.87(13)	103.4(2)
∠ N6-Fe-O	113.35	115.36	114.07	-	105.87(13)	103.4(2)

Die erhaltenen Strukturdaten zeigen, dass sich die unterschiedlich substituierten Derivate in Bezug auf die für den Spinzustand relevanten Fe-N-Bindungslängen nur minimal voneinander unterscheiden. Signifikante Unterschiede findet man hingegen bei den N-Fe-N-Bindungswinkeln sowie insbesondere für den Brückenwinkel Fe-O-Fe. Die erstgenannten Unterschiede wurden bereits für die entsprechenden Chlorido-Komplexe gefunden und in Kapitel 2.1.2 ausführlich

diskutiert. Sie sind vermutlich auch in diesem Fall auf unterschiedlich große sterische Wechselwirkungen zwischen den Alkyl-Substituenten in der 3,3'-Position zurückzuführen, die im Fall der tetramethylsubstituierten Spezies **89** minimal werden und somit eine eingeebnete Anordnung der inneren Pyrrolringe P2 und P3 ermöglichen. Dieser geringe räumliche Anspruch der Substituenten führt zusätzlich zu einer Änderung der relativen Anordnung der BDPFe-Einheiten zueinander. In den beiden Komplexen (OEBDPFe)₂O (**26**) und (HEDMBDPFe)₂O (**88**) sind jeweils die stark verkippten Pyrrolringe P4 und P4' zueinander parallel ausgerichtet. In Verbindung **89** sind es hingegen die nahezu planaren Tripyrrol-Einheiten aus Pyrrol P1, P2 und P3 bzw. P1', P2' und P3'. Daraus ergibt sich eine drastische Veränderung des Fe-O-Fe-Winkels. Dieser wird indirekt von den Bindungswinkeln N4-Fe1-O/N8-Fe2-O [im Falle von (OEBDPFe)₂O (**26**) und (HEDMBDPFe)₂O (**88**)] bzw. N2-Fe1-O/N6-Fe2-O [für (TETMBDPFe)₂O (**89**)] bestimmt (Abbildung 147).

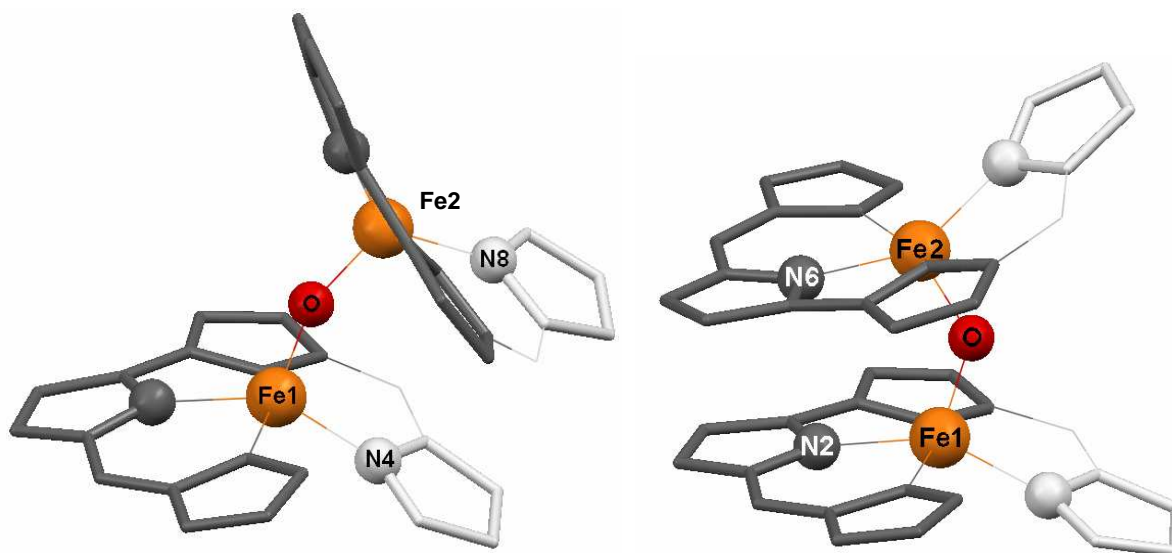


Abbildung 147: Darstellung der relativen Anordnung der BDPFe-Einheiten zueinander für a) (OEBDPFe)₂O (**26**) und (HEDMBDPFe)₂O (**88**), b) (TETMBDPFe)₂O (**89**).

Je größer die jeweils relevanten N-Fe-O-Winkel sind, desto kleiner wird dementsprechend der Fe-O-Fe-Winkel. Wie anhand von Tabelle 32 ersichtlich wird, variieren die Winkel N4-Fe1-O/N8-Fe2-O bzw. N2-Fe1-O/N6-Fe2-O innerhalb der Reihe nur minimal, wobei erstere ca. 10° kleiner sind als letztere. Damit ergibt sich für den Fe-O-Fe-Winkel ein Unterschied von ca. 20° zwischen den beiden Anordnungen. Interessant wäre an dieser Stelle, welche Auswirkung die Veränderung dieses Winkels auf die antiferromagnetische Kopplung der beiden Eisen-Zentren hat. Da zu diesem Zeitpunkt jedoch noch keine SQUID-Daten der unterschiedlich substituierten Spezies vorliegen, bleibt diese Frage vorerst unbeantwortet.

Von den Verbindungen wurden neben den bereits beschriebenen Analysen auch IR-Untersuchungen durchgeführt, die anhand der Fe-O-Fe-Schwingungsbande einen Rückschluss auf die Stärke dieser Bindung und ggf. auf Unterschiede zwischen den Derivaten zulassen sollten. Die Zuordnung dieser Bande erfolgt anhand des Vergleichs mit Literaturspektren sowie

den analogen monomeren Komplexen, da keine ¹⁸O-Markierungen durchgeführt wurden. Für die vier untersuchten Verbindungen wird die Schwingung bei praktisch identischen Energien angeregt. Der Unterschied von maximal drei Wellenzahlen liegt dabei innerhalb der Fehlergrenzen der Methode. Es ist demnach davon auszugehen, dass die Ergebnisse der Mößbauer-Messungen an der vollständig ethylsubstituierten Verbindung **26** trotz der unterschiedlichen Packung im Kristall auf die drei anderen Derivate übertragbar sind. Da anhand der Kristallstrukturen zudem gezeigt wurde, dass die mittlere Fe-N-Bindungslänge innerhalb der Reihe praktisch konstant bleibt, sind keine Änderungen des Spinzustands zu erwarten, auf welche diese Methode besonders empfindlich reagiert.

2.4.2 OEBDPFeIm₍₂₎

Neben den bereits eingehend beschriebenen offenkettigen high spin- bzw. intermediate spin-Komplexen wurde versucht, eine sechsfach koordinierte low spin-Spezies mit dem Bidipyrrin-Liganden **24** herzustellen. In Analogie zu den literaturbekannten Mono- und Bisimidazol-Eisenporphyrinkomplexen^[104], welche als Modelle für das Eisenporphyrin in der natürlichen Proteinumgebung dienen, sollte nach der gleichen Methode ein entsprechender Bidipyrrin-Komplex hergestellt werden.

Darstellung

Erste Versuche, in denen einer Lösung des Chlorido-Eisen(III)-Komplexes **25** nach bekannter Vorschrift^[105] ein Überschuss an 1-Methylimidazol bzw. Imidazol zugesetzt wird, brachten keine nachweisbare Umsetzung. So konnte der OEBDPFeCl-Komplex (**25**) auch bei der Verwendung von 50-fachem Überschuss an Imidazol vollständig reisoliert werden. Der Einsatz von OEBDPFeI (**32**), welches aufgrund der schwächeren Bindung des Axial-liganden leichter substituierbar sein sollte, führte zu keiner Verbesserung. Aus diesem Grund wurde versucht, das Imidazol nicht neutral, sondern in seiner anionischen Form einzuführen. Als besonders erfolgversprechend wurde dabei die Umsetzung einer zweikernigen μ -Oxido-Vorstufe mit einem entsprechenden Trimethylsilyl-Derivat erachtet, die bereits für die Synthese von HEDMBDPFeCl (**35**) und TETMBDPFeCl (**36**) eingesetzt wurde. Die Verwendung von Trimethylsilylimidazolat (TMS-Im) als Imidazolat-Quelle sowie der Einsatz von (OEBDPFe)₂O (**26**) anstelle von OEBDPFeCl (**25**) hat hierbei den unverzichtbaren Vorteil, dass die Reaktion in Pentan durchgeführt werden kann. In diesem Lösungsmittel sind die Edukte vollständig löslich, das Produkt fällt hingegen umgehend nach seiner Bildung in Form eines schwarzen Pulvers aus dem Reaktionsgemisch aus. Aufgrund der hohen Reaktivität des Produkts in Lösung auch unter Inertgas führt die Verwendung anderer Lösungsmittel, in denen das Produkt nicht umgehend präzipitiert, zu einer vollständigen Zersetzung innerhalb weniger Minuten.

Spektroskopische Charakterisierung

Das ¹H-NMR-Spektrum der erhaltenen Produktmischung ist in Abbildung 148 gezeigt. Man erkennt darin zwei Verbindungen unterschiedlicher Symmetrie sowie freies Imidazol und geringe Mengen an Zersetzungsprodukt. Die Hauptverbindung weist acht sichtbare Signale im Tieffeldbereich sowie drei sehr scharfe, dicht beieinander liegende Signale bei ca. -3 ppm auf. Erstere werden von den vier verschiedenen Methylengruppen erzeugt, letztere können an das Eisen-Zentrum koordiniertem Imidazolat zugeordnet werden. Aufgrund der Anzahl an Signalen kann man davon ausgehen, dass es sich bei der Hauptspezies **91** um eine fünffach koordinierte Verbindung handelt. Die in geringeren Mengen vorhandene Verbindung **92** erzeugt lediglich vier sichtbare Signale im Tieffeldbereich sowie vermutlich drei Signale bei ca. -2 ppm, von denen eines von den Imidazolat-Signalen der Hauptverbindung überlagert wird (Abbildung 148).

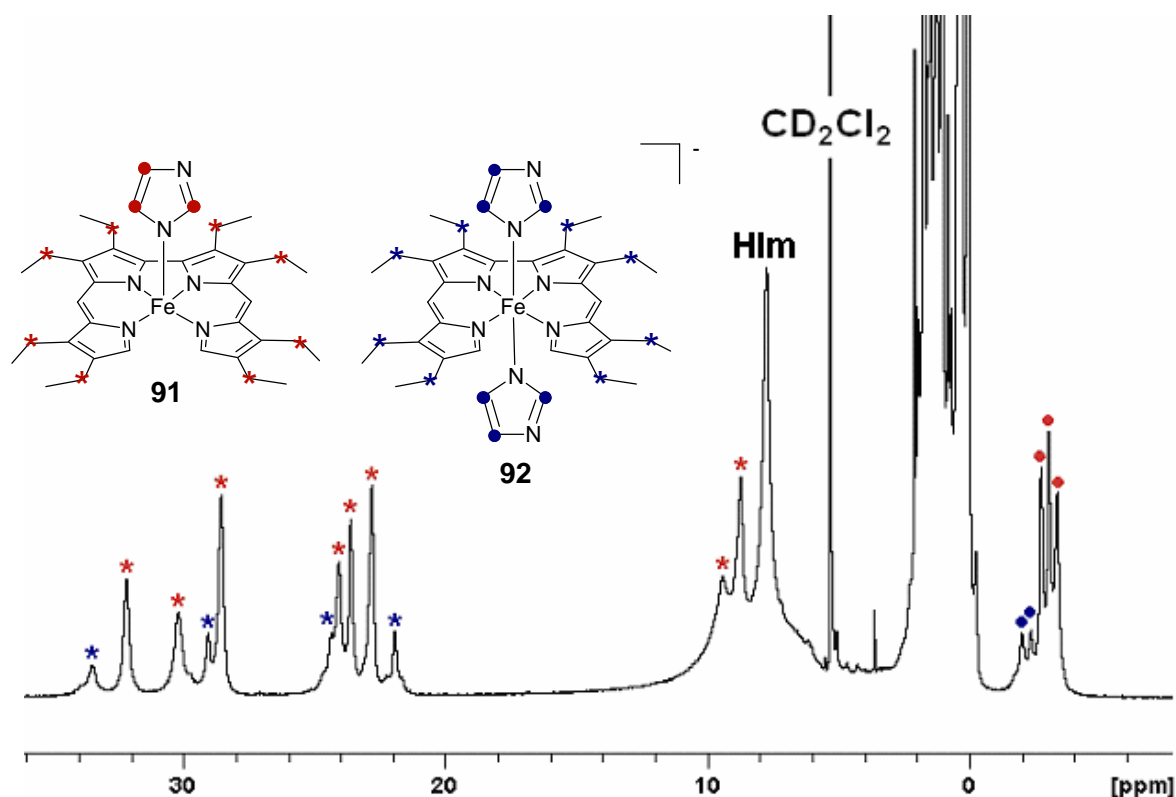


Abbildung 148: ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung von (OEBDPFe)₂O (**26**) mit TMS-Im (CD₂Cl₂, 400 MHz, RT). Zu einer Verbindung gehörige Signale sind in einer Farbe gekennzeichnet (rot = Hauptspezies, blau = Nebenkompone). Die Signale der Methylenprotonen sind mit *, die der Imidazolatprotonen des gebundenen Axialliganden mit • markiert.

Die verminderte Anzahl an Signalen weist darauf hin, dass es sich bei dieser Spezies um eine Verbindung höherer Symmetrie handelt, beispielsweise um den entsprechenden sechsfach koordinierten Bisimidazolat-Komplex **92**. Geht man davon aus, dass dieser das eigentliche Produkt der Umsetzung von (OBDPFe)₂O (**26**) mit TMS-Im darstellt, lässt sich das Gesamtspektrum dadurch interpretieren, dass durch Lösen des Bisimidazolat-Komplexes **92** in einem polaren Lösungsmittel wie Dichlormethan die Verbindung größtenteils dissoziiert, wobei neben freiem Imidazol auch der fünffach koordinierte Imidazolat-Komplex **91** freigesetzt wird.

Dementsprechend erhält man ein Drei-Komponenten-Spektrum, in dem die Signale von Imidazol, OEBDPFeIm (**91**) sowie [OEBDPFe(Im)₂]⁻ (**92**) einander überlagern. Die im Vergleich zu den analogen Halogen-Komplexen sehr geringe chemische Verschiebung der Methylen-Signale weist darauf hin, dass es sich bei beiden beobachteten Verbindungen um low spin-Komplexe handelt. Um diese Vermutung zu verifizieren, wurden von der Substanz zusätzlich EPR-Spektren aufgenommen. Dazu wurde der zweikernige μ -Oxido-Komplex im EPR-Röhrchen vorgelegt, unter Argonatmosphäre mit einem Überschuss TMS-Im versetzt und umgehend eingefroren. Das EPR-Spektrum der auf diese Weise *in situ* erzeugten Verbindung in Dichlormethan ist in Abbildung 149 gezeigt.

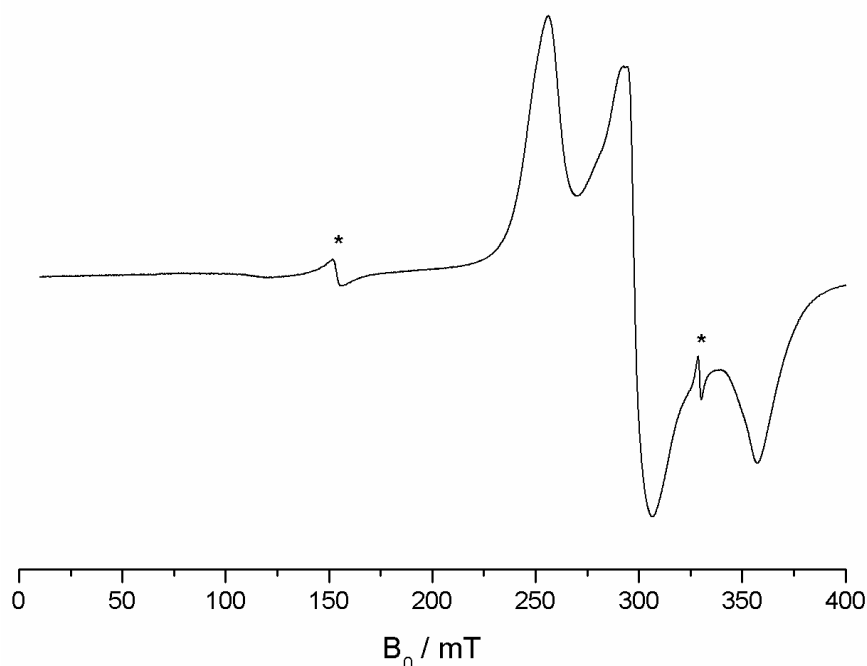


Abbildung 149: EPR-Spektrum der Umsetzung von (OEBDPFe)₂O (**26**) mit TMS-Im (CH₂Cl₂, 9.2258GHz, 4K). Signale des Zersetzungsprodukts sind mit * gekennzeichnet.

Man erkennt darin ein sehr intensives Signal, welches einer low spin-Spezies zugeordnet werden kann. Die drei g-Werte bei 2.59, 2.22 und 1.85 liegen im für diese Verbindungsklasse typischen Bereich und zeigen, dass es sich auch in diesem Beispiel um eine Verbindung mit rhombischem g-Tensor handelt. In Tabelle 33 sind die ermittelten g-Werte im Vergleich zu einigen analogen Porphyrin-Komplexen aufgelistet.

Tabelle 33: g-Tensorwerte von [OEBDPFeIm₂]⁻ (**92**) sowie einiger analoger Porphyrin-Komplexe. OETPP = Octaethyltetraphenylporphyrin-Dianion, TⁿPrP = Tetraisopropylporphyrin-Dianion, T^cPrP = Tetracyclopropylporphyrin-Dianion, TⁿPrP = Tetra-*n*-propylporphyrin-Dianion, TPP = Tetraphenylporphyrin-Dianion, OMTTP = Octamethyltetraphenylporphyrin-Dianion.

	g_1	g_2	g_3	LM, T
92	2.59	2.22	1.85	CH ₂ Cl ₂ , 4 K

[OETPPFe(N-Melm) ₂]Cl ^[106]	2.72	2.38	1.66	CD ₂ Cl ₂ , 4.1 K
[T ⁱ PrPFe(HIm) ₂]Cl ^[11g]	2.55	2.55	-	CH ₂ Cl ₂ , 4.2 K
[T ^c PrPFe(HIm) ₂]Cl ^[11g]	2.87	2.42	-	CH ₂ Cl ₂ , 4.2 K
[T ⁿ PrPFe(HIm) ₂]Cl ^[11g]	2.90	2.35	1.45	CH ₂ Cl ₂ , 4.2 K
[TPPFe(HIm) ₂]Cl ^[107]	2.87	2.29	1.56	CH ₂ Cl ₂ , 4.2 K
[OMTPPFe(HIm) ₂]ClO ₄ ^[108]	2.84	2.31	1.58	CH ₂ Cl ₂ , 4.2 K
[OETPPFe(HIm) ₂]ClO ₄ ^[108]	2.72	2.37	1.64	CH ₂ Cl ₂ , 4.2 K
TPPFe(Im)(HIm) ^[105b]	2.73	2.28	1.74	CH ₂ Cl ₂ , 77 K
TPPFe(N-Melm)(Melm) ^[105b]	2.76	2.28	1.77	CH ₂ Cl ₂ , 77 K
[TPPFe(Im) ₂] ^{- [105b]}	2.73	2.28	1.76	CH ₂ Cl ₂ , 77 K
[TPPFe(N-Melm) ₂] ^{- [105b]}	2.67	2.28	1.82	CH ₂ Cl ₂ , 77 K
K(18C6)[TPPFe(N-Melm) ₂] ^[105b]	2.73	2.28	1.78	Toluol, 77 K
TPPFe(N-Melm) ^[105b]	5.90		2.0	Toluol, 77 K

Aufgrund des Spinzustandes kann vorsichtig gefolgert werden, dass es sich um eine sechsfach koordinierte Verbindung handelt. So ist für die porphyrinoiden fünffach koordinierten Monoimidazol-Komplexe literaturbekannt, dass diese allesamt einen high spin-Zustand aufweisen.^[105b,109] Für den synthetisierten Imidazolat-Komplex gibt es zwar lediglich zwei adäquate Referenzen^[105b,110], in der ebenfalls mit anionischen Liganden gearbeitet wurde, diese stehen jedoch in Einklang mit der umfassenden Literatur der Imidazol-Komplexe.

Neben dem low spin-Signal erkennt man zusätzlich zwei kleine Signale bei 154 und 330 mT, welche wiederum g-Werten von 4.31 und 2.01 entsprechen. Aufgrund dieser g-Faktoren und der unterschiedlichen Linienbreite kann man davon ausgehen, dass das eine Signal von einer intermediate spin-Eisen(III)-Spezies, das andere von einem π -Radikal erzeugt wird. Es handelt sich dabei vermutlich um Intermediate bei der Zersetzung des Imidazolat-Komplexes **92**, welche offensichtlich über die Bildung eines Bidipyrin-Liganden-Radikals unter Freisetzung des Zentralmetalls erfolgt.

Um den Abbaumechanismus näher zu beleuchten, wurden 30 mg des Komplexes für 30 min in absolutiertem Dichlormethan gerührt, wobei innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag von braungrün nach petrolblau eintritt. Das so erhaltene Produktgemisch wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie auf die Vollständigkeit der Zersetzung hin überprüft und anschließend säulenchromatographisch gereinigt. Neben geringen Mengen an freiem Octaethyl-Bidipyrin-Liganden **24** erhält man zwei Hauptprodukte, die königsblau (**93**) und türkis (**94**) gefärbt sind.

Die intensiv blauen Färbungen der Verbindungen weisen bereits daraufhin, dass es sich bei den Substanzen vermutlich nicht um Metall-Komplexe handelt, sondern um rein organische Verbindungen.* Die elektronischen Spektren zeigen Absorptionsbanden, wie sie auch für den freien Bidipyrin-Liganden gefunden werden, wobei das Maximum der Hauptabsorptions-bande um 18 bzw 77 nm gegenüber ersterem verschoben ist (Abbildung 150).

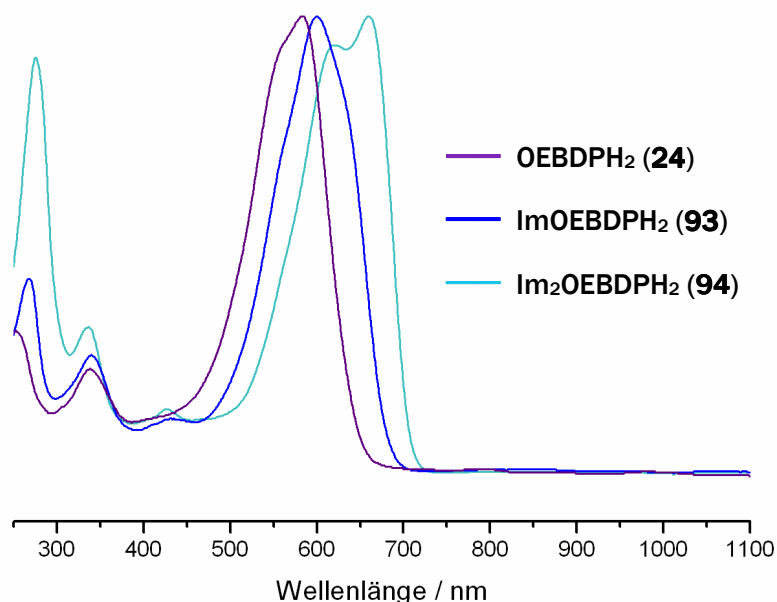


Abbildung 150: UV-Vis-Spektren der Verbindungen OEBDPH₂ (24), ImOEBDPH₂ (93) und Im₂OEBDPH₂ (94) (CH₂Cl₂, RT). Die Linienfarben entsprechen denen der Verbindungen in Lösung.

Die Phänomenologie der UV-Vis-Spektren bestätigt die Vermutung, dass es sich um Metall-freie Verbindungen handelt. Die Verschiebung hin zu höheren Wellenzahlen kann dahingehend gedeutet werden, dass das konjugierte System bei den Abbauprodukten kontinuierlich vergrößert wird, was eine Energieerniedrigung der Hauptabsorptionsbande mit sich bringt. Zudem ist davon auszugehen, dass es sich immer noch um offenkettige Derivate des freien Liganden handelt, da sämtlich bisher gefundenen makrozyklischen Verbindungen ein den Porphyrinen ähnliches elektronisches Spektrum erzeugen.

Weitere Informationen können anhand von hochaufgelösten massenspektrometrischen Untersuchungen erhalten werden. Diese liefern für die blaue Verbindung **93** eine Summenformel, die mit einem Imidazolat-Octaethylbidipyrin-Addukt in Einklang zu bringen ist. Die türkise Verbindung **94** entspricht nach dieser Methode dem Substitutionsprodukt von zwei Imidazolat-Einheiten an das Octaethyl-Bidipyrin-Molekül. Über die genaue Konnektivität kann an dieser Stelle keine Aussage gemacht werden, jedoch erscheint eine Addition in den α -Positionen insofern wahrscheinlich, als bereits bei anderen offenkettigen Komplexen eine erhöhte Reaktivität an dieser Stelle festgestellt wurde (siehe Kapitel 2.1). Zudem ist die

* Die freien Bidipyrin-Liganden weisen unabhängig vom Substitutionsmuster eine tiefblaue Färbung in Lösung auf, wohingegen die bekannten Metallkomplexe tiefgrün, braun oder dunkelrot sind.

sterische Wechselwirkung mit den Ethylgruppen in dieser Position minimiert und somit eine Konjugation der Imidazol-Einheiten mit dem Bidipyrin-Gerüst möglich, was wiederum die elektronischen Spektren erklärt.

Diese Vermutung kann anhand von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt werden (Abbildung 151).

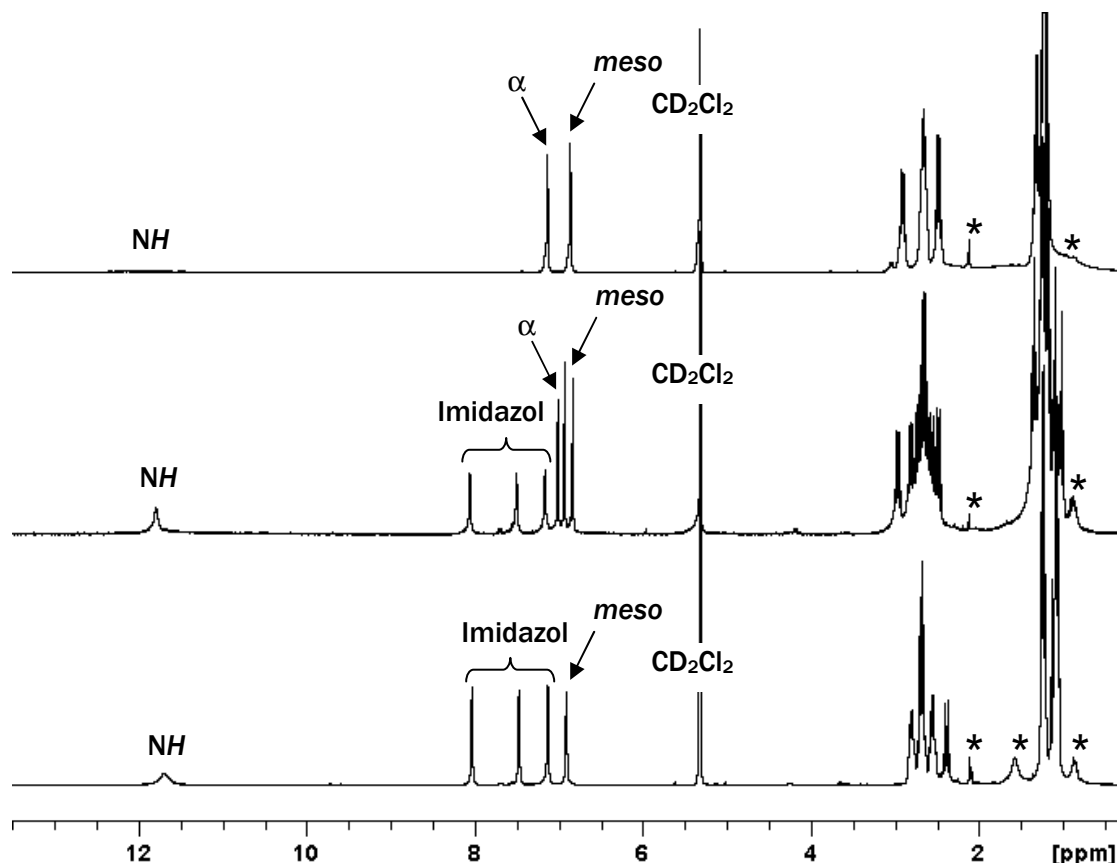


Abbildung 151: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen OEBDPH₂ (**24**), ImOEBDPH₂ (**93**) und Im₂OEBDPH₂ (**94**) in der angegebenen Reihenfolge von oben nach unten (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT). Verunreinigungen sind mit * gekennzeichnet. NH, meso, α und Imidazol bezeichnen die Signale der Protonen in diesen Positionen.

Das Spektrum von ImOEBDPH₂ (**93**) zeigt eine asymmetrische Verbindung, bei der im aromatischen Bereich sechs Signale zu finden sind. Im Vergleich zu dem freien Bidipyrin-Liganden **24** besitzt das Signal der α -Protonen eine auf die Hälfte reduzierte Intensität. Das Signal der meso-Protonen spaltet in zwei Signale mit einem Integral von jeweils eins auf. Zusätzlich findet man drei scharfe Singulets zwischen 7.1 und 8.1 ppm, welche dem Imidazolrest zugeordnet werden können. Die geringe Linienbreite ebenso wie die chemische Verschiebung der Signale des Imidazolrests weisen daraufhin, dass dieser über ein Stickstoffatom an ein α -Kohlenstoffatom des freien Liganden gebunden ist (Abbildung 152a). Bestätigt wird diese Annahme durch zweidimensionale C-H-Korrelations-Experimente.

a)

b)

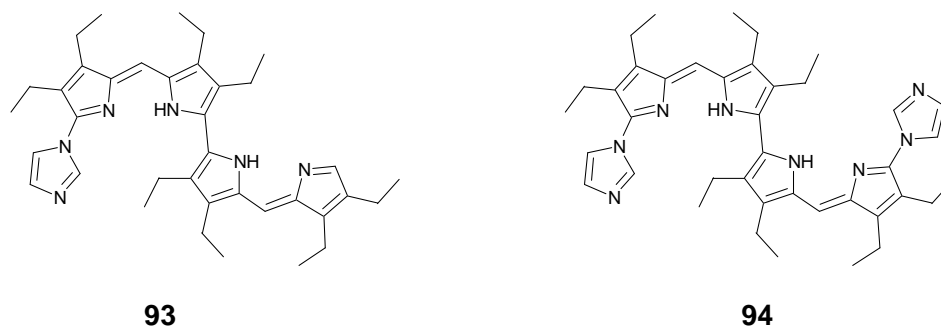


Abbildung 152: Abbauprodukte des Bisimidazol-Komplexes [OEBDPFelm₂]⁺ (92) a) ImOEBDPH₂ (93) und b) Im₂OEBDPH₂ (94).

Die NMR-Spektren von Im₂OEBDPH₂ (94) zeigen dementsprechend eine symmetrische Verbindung an, die aufgrund ähnlicher Überlegungen mit dem 10,10'-Bisimidazol-3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-2,2'-Bidipyrin in Einklang zu bringen sind. Von der letztgenannten Verbindung konnten zudem röntgenfähige Einkristalle erhalten werden, die die postulierte Struktur bestätigen (Abbildung 153a).

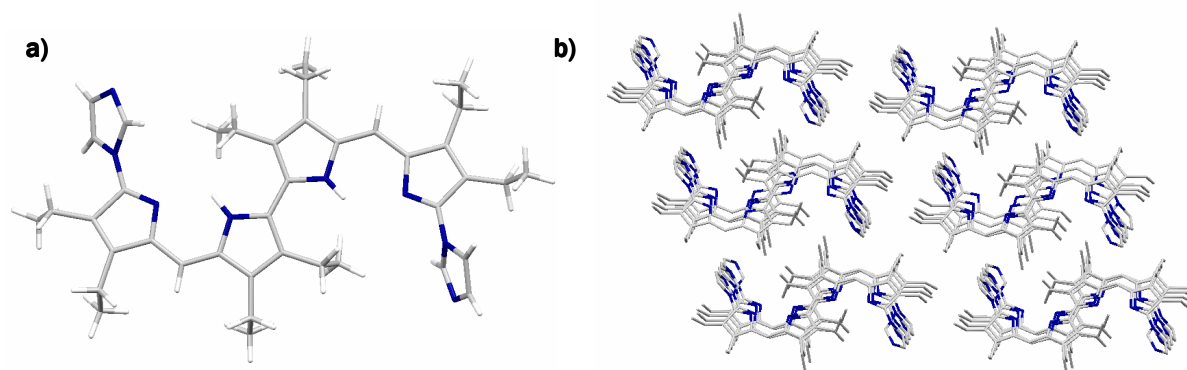


Abbildung 153: Molekülstruktur von ImOEBDPH₂ (94) a) Einzelmolekül b) Packung (die Wasserstoffatome sind in dieser Darstellung aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt).

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle setzt sich aus zwei asymmetrischen Einheiten zusammen, die jeweils ein Molekül enthalten. Dieses liegt im Festkörper in gestreckter Form vor, sodass alle Pyrrol-Einheiten in einer Ebene zu liegen kommen. Die Imidazolreste sind hingegen um 62.38° gegen die Bidipyrrenebene verkippt, wobei davon auszugehen ist, dass in Lösung eine vollständige Rotation um die verknüpfende N-C-Bindung möglich und somit eine effektive Konjugation gewährleistet ist. Die Moleküle lagern sich innerhalb einer Ebene löffelförmig zusammen, wobei die aus der Ebene herausragenden Imidazolreste parallel zueinander angeordnet sind (Abbildung 153b). Die Schichtung der Ebenen weist darauf hin, dass die Packung in erster Linie von dem Energiegewinn durch π -stacking dominiert wird. Durch die parallele Anordnung der Schichten weisen die konjugierten Systeme einen Abstand von 3.56 Å zueinander auf, was etwas oberhalb des typischen Wertes für gestapelte π -Systeme liegt. Ursache dafür ist vermutlich die Verdrehung der Imidazolreste, die eine weitere Annäherung der Bidipyrin-Einheiten erschweren. Erwähnenswert ist an dieser

Stelle zudem, dass zwischen den Molekülen keine Wasserstoff-Brückenbindungen ausgebildet werden. Die NH-Protonen scheinen jedoch über Wechselwirkungen mit den äußeren Pyrrolringen der gleichen Bidipyrin-Einheit stabilisiert zu werden. So konnten diese Atome ohne Beschränkungen der Bindungsparameter frei verfeinert werden.

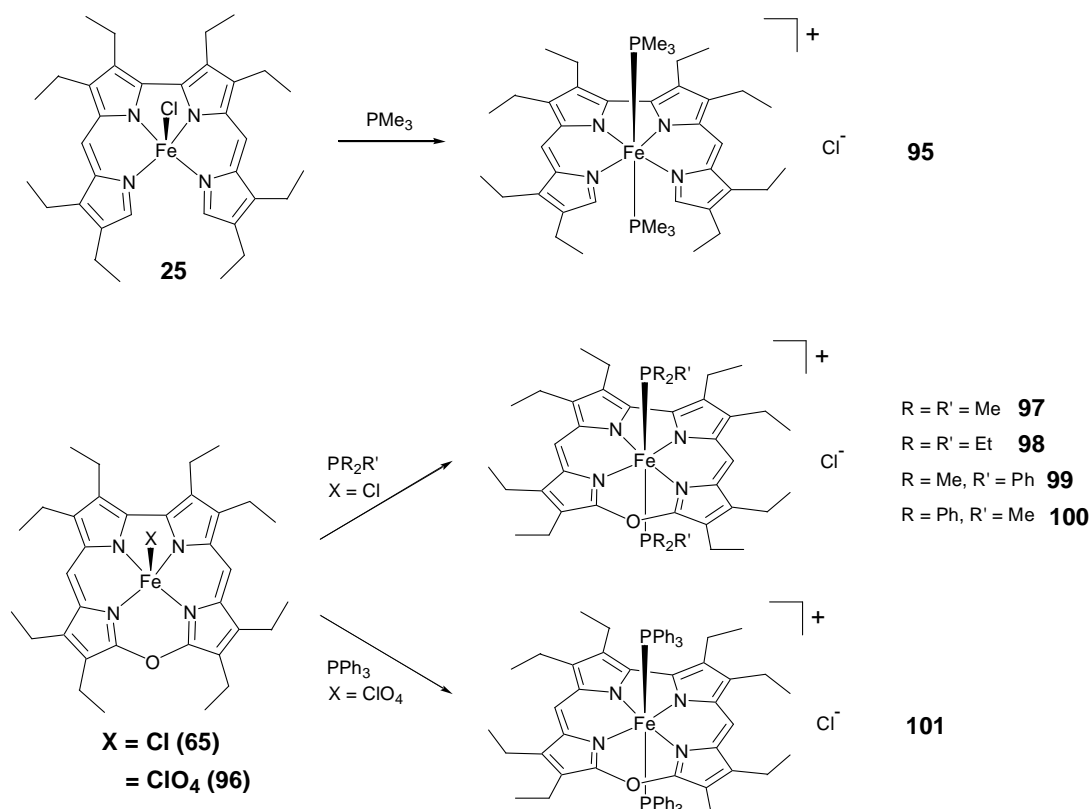
2.4.3 [OEBDPFe(PMe₃)₂]⁺ und [OEOCorFe(PR₃)₂]⁺

Darstellung

Um weitere sechsfach koordinierte low spin-Komplexe zu erhalten, wurde der Bidipyrin-Komplex **25** mit Trimethylphosphin, der Oxacorrol-Komplex **65** sowohl mit Triethylphosphin als auch Trimethylphosphin umgesetzt. Dazu wird der jeweilige Komplex unter Inertgas in absolutiertem Dichlormethan vorgelegt und mit einem Überschuss Trialkylphosphin versetzt (Schema 15). Die sofortige Reaktion ist sowohl bei dem offenkettigen **25** als auch dem makrozyklischen Komplex **65** anhand eines Farbumschlags zu erkennen, der im ersten Fall von braun nach grün, im zweiten von braun nach weinrot verläuft. Nach 1 min Rühren wird das Lösungsmittel mitsamt dem überschüssigen Phosphin im Hochvakuum entfernt. Alternativ kann die Reaktion direkt in dem jeweiligen Analysenbehälter durchgeführt und der entstehende Komplex umgehend analysiert werden. Bei dieser Art der Präparation werden die Proben im folgenden als *in situ* dargestellt bezeichnet.

Um darüberhinaus den Einfluss der Basizität sowie der π -Acidität des Axialliganden auf die elektronischen Eigenschaften des entstehenden Komplexes zu untersuchen, wurde der OEOCorFeCl-Komplex (**65**) außerdem mit Dimethylphenylphosphin, Diphenylmethylphosphin sowie Triphenylphosphin umgesetzt. Letzteres bindet jedoch zu schwach an das Metallzentrum, sodass der Chlorido-Ligand nicht verdrängt werden kann. Aus diesem Grund wurde für die Synthese des Triphenylphosphin-Komplexes der entsprechende Oxacorrolato-Eisen(III)-Perchlorato-Komplex* (**96**) als Edukt eingesetzt (Schema 15). Die Präparation dieser Komplexe erfolgte in allen Fällen direkt in dem jeweiligen Probenbehälter.

* Auf die Synthese und Charakterisierung des OEOCorFeClO₄-Komplexes (**96**) wird im übernächsten Abschnitt näher eingegangen.



Schema 15: Synthese unterschiedlicher Bisphosphin-Komplexe von OEBDPFe^{III} und OEOPCorFe^{III}.

Die beiden Verbindungsklassen OEBDPFe(PR₃)₂Cl und OEOPCorFe(PR₃)₂X sollen an dieser Stelle gemeinsam diskutiert werden, da sie in Bezug auf unterschiedliche analytische Methoden ähnliche Ergebnisse liefern und bei einer Gegenüberstellung die Unterschiede besser herausgearbeitet werden können.

Spektroskopische Charakterisierung

Die ¹H-NMR-Spektroskopie liefert erste Hinweise auf die Symmetrie der Verbindungen und damit gleichzeitig auf die Anzahl der gebundenen Phosphin-Liganden. Abbildung 154 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Trimethylphosphin-Komplexes von OEBDPFeCl (**25**). Man erkennt darin vier Signale im Bereich von 6 bis 50 ppm. Die am stärksten tieffeldverschobenen Signale besitzen eine doppelt so große Intensität wie die beiden anderen. Erstere können somit den Methylenprotonen des Bidipyrin-Liganden, letztere den α- und meso-Protonen zugeordnet werden. Die in Abbildung 154 dargestellte Unterscheidung zwischen α- und meso-Protonen erfolgt dabei aufgrund der sehr unterschiedlichen Linienbreite (siehe Kapitel 2.1.2). Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Verbindungen findet man drei weitere scharfe Signale im Hochfeldbereich mit einer relativen Intensität von 4:4:18. Diese werden von den restlichen Methylenprotonen sowie dem koordinierten Trimethylphosphin-Liganden erzeugt. Im Bereich von 0 bis 6 ppm erscheinen die Signale der Methylprotonen des Bidipyrin-Liganden. Bereits die Anzahl der Signale, die von den Methylenprotonen hervorgerufen werden, weisen darauf hin,

dass die hier erzeugte Verbindung eine höhere Symmetrie besitzt als die fünffach koordinierte Ausgangsverbindung OEBDPFeCl (**25**). Das relative Integral des Signals der Methylprotonen des Phosphin-Liganden von **18** zeigt, dass diese höhere Symmetrie durch eine Sechsfachkoordination hervorgerufen wird, in der zwei Trimethylphosphin-Liganden direkt an das Eisenzentrum gebunden sind. Die geringe chemische Verschiebung des gesamten Signalsatzes steht in Einklang mit dem erwarteten low spin-Zustand des Komplexes.

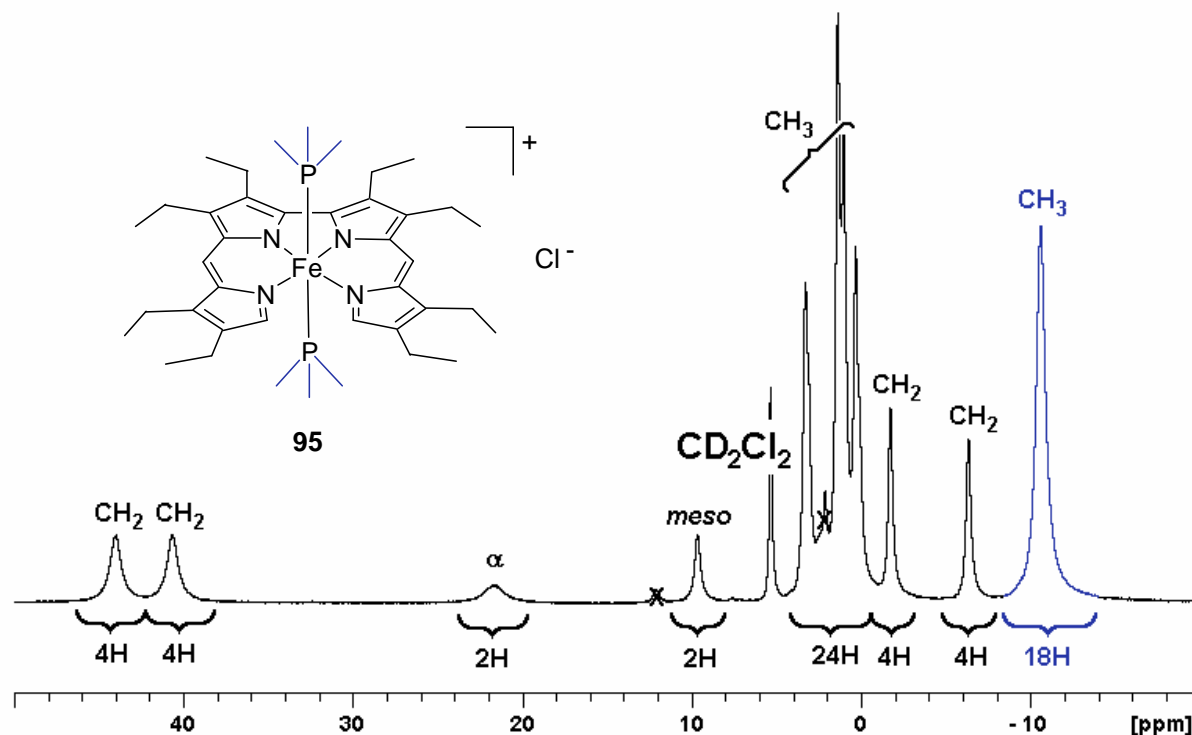


Abbildung 154: ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung von OEBDPFeCl (**25**) mit PMe₃ nach Aufarbeitung (CD₂Cl₂, 400 MHz, RT). Die Signale der Protonen des Trimethylphosphin-Liganden sind in blau dargestellt. Verunreinigungen sind mit X gekennzeichnet.

Ähnlich verhält es sich mit den NMR-Spektren der Phosphin-Komplexe **97-100** von OEOPFeCl (**65**). Die Protonenspektren der Verbindungen sind in Abbildung 155 gezeigt. Man erkennt analog zu dem Spektrum der offenkettigen Verbindung **95** die Bildung symmetrischer Komplexe mit relativ geringer Spindelokalisation auf den Liganden. Aufgrund des verwendeten Überschusses an Triethylphosphin wird der Alkylbereich von den Signalen des Axialliganden dominiert. Deshalb können nicht alle Methyl-Signale identifiziert werden. Die Anzahl der Signale außerhalb des Bereichs von 0.5-2.5 ppm weist jedoch bereits daraufhin, dass es sich ebenfalls um sechsfach koordinierte Spezies handelt. Dies erscheint umso plausibler, als bereits für die offenkettige Verbindung gezeigt werden konnte, dass eine sechsfache Koordination vorliegt, und zudem ein schneller Austausch aufgrund der recht starken Eisen-Phosphor-Bindung^[111] zumindest für die Trialkylphosphin-Komplexe ausgeschlossen werden kann. So zeigen spektrophotometrische Studien an Eisenprotoporphyrin-Komplexen^[112] sowie Myoglobin^[113] eine hohe Affinität sowie sehr geringe kinetische Dissoziationskonstanten für kleine

Trialkylphosphine. Kristallstrukturanalysen unterschiedlicher Eisen(II)- und Eisen(III)-Porphyrine belegen zudem die sechsfache Koordination im Festkörper.^[114]

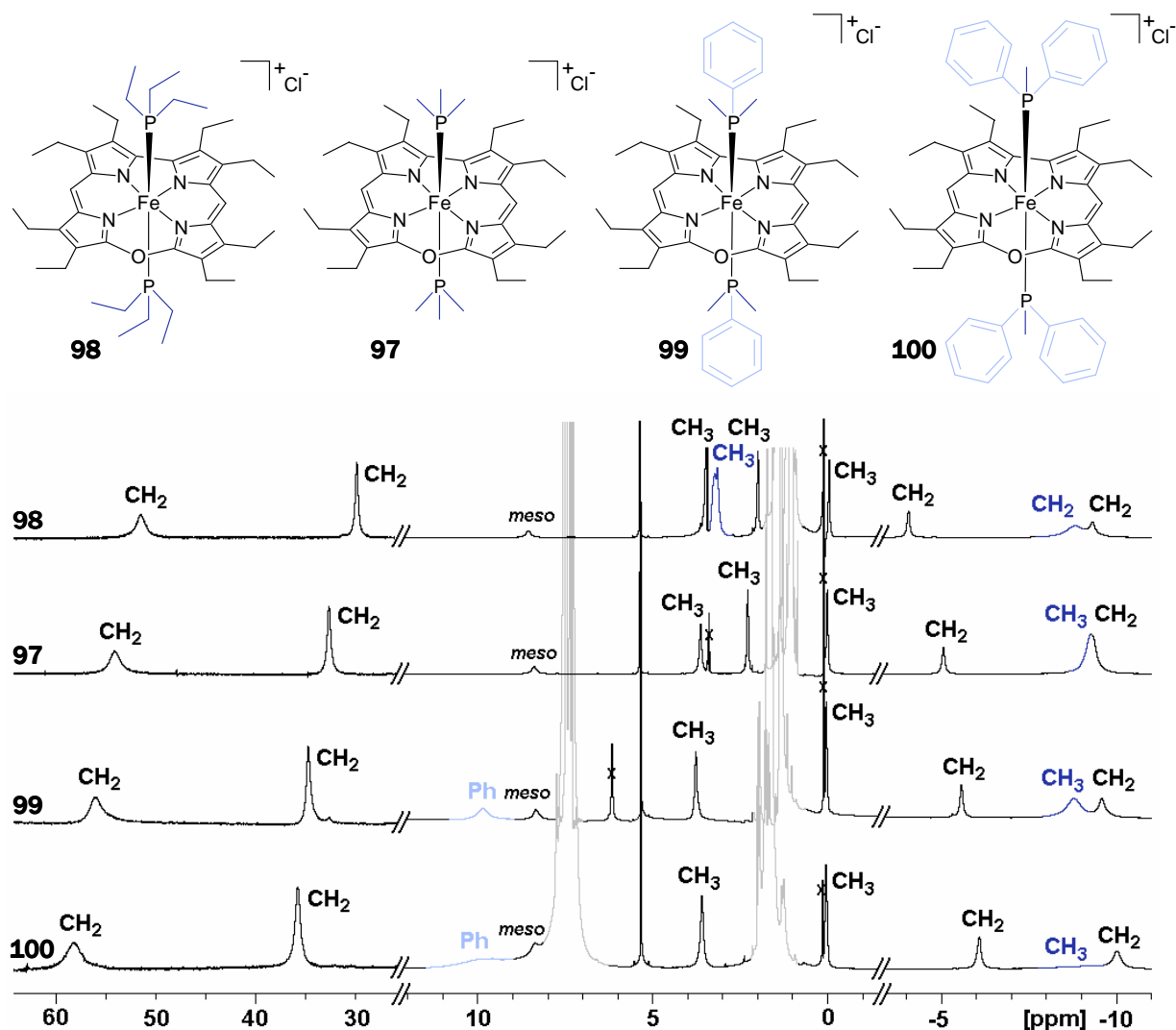


Abbildung 155: ¹H-NMR-Spektren der Umsetzung von OEOCorFeCl (65) mit PEt₃, PMe₃, PMe₂Ph, PMePh₂ (CD₂Cl₂, 400 MHz, RT). Die verschiedenen Abschnitte sind unterschiedlich kalibriert, so dass den relativen Signalintensitäten keine Bedeutung beigemessen werden kann. Die Signale der Protonen des koordinierten Phosphin-Liganden sind in blau, die des freien Phosphins und Verunreinigungen in grau dargestellt.

Das Spektrum der Umsetzung von OEOCorFeClO₄ (96) mit PPh₃ ist in der obigen Abbildung nicht dargestellt, da es offensichtlich dem Spektrum der Edukte entspricht. Anhand der ¹H-NMR-Spektren ist nicht festzustellen, ob der Triphenylphosphin-Ligand gar nicht gebunden wird oder ob die Bindung lediglich so schwach ist, dass bei Raumtemperatur das Gleichgewicht stark auf der Seite des dissoziierten Komplexes liegt. Auch die Aufnahme von temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren liefert diesbezüglich keine weiteren Erkenntnisse. In der Reihe 97 - 99 - 100 erkennt man einen klaren Trend in Bezug auf die Verschiebung der Signale. So nimmt die relative chemische Verschiebung der Signale der Methylenprotonen innerhalb dieser Reihe zu.

Signale mit einer positiven chemischen Verschiebung werden stärker tieffeld-, negativ verschobene Signale weiter hochfeldverschoben. Dem steht eine abnehmende chemische Verschiebung der Signale gegenüber, die den Methylgruppen der Phosphin-Liganden zugeordnet werden können. Dieser Trend zeigt eine Verringerung der Spindelokalisation auf den Axialliganden mit zunehmender Zahl an Phenylsubstituenten an, d.h. dass für die schwächer koordinierten Arylphosphine weniger Spindichte vom Metall auf den Axialliganden übertragen wird. So nimmt zwar die π -Acidität, und damit die Neigung zur Rückbindung in dieser Reihe zu^[115], gleichzeitig wird aber die Hinbindung stark geschwächt, was vermutlich zu deutlich verlängerten Metall-Phosphor-Bindung führt. Anhand der Spektren ist anzunehmen, dass durch die schwache σ -Hinbindung im Falle der Arylphosphine auch die $d_{\pi} \rightarrow \sigma^*_{P-C}$ Rückbindung abnimmt. Da diese Rückbindung, an der die dreifach besetzten d_{π} -Orbitale beteiligt sind, für die Spindelokalisation entscheidend ist, nimmt die Spindichte am Axial-liganden bei einer geschwächten Rückbindung ebenfalls ab. Die chemischen Verschiebungen der Signale der Methylenprotonen nehmen gleichzeitig innerhalb dieser Reihe zu. Da für die Spindelokalisation auf diese Gruppen ebenfalls vornehmlich die d_{π} -Orbitale relevant sind, welche mit den π -Orbitalen des Makrozyklus wechselwirken, konkurrieren Oxacorrol-Ligand und Axialliganden um die Spindichte am Zentralmetall. Somit müssen die Signale der entsprechenden Protonengruppen an den beiden Liganden zwangsläufig in die entgegengesetzte Richtung verschoben werden. Ein weiterer Beleg dafür, dass die Hin- und damit auch die Rückbindung innerhalb der Reihe abnimmt, kann die extreme Verbreiterung der Signale des Phosphin-Liganden im Falle von OEOCorFe(PMePh₂)₂Cl (**100**) angeführt werden. Diese weist auf eine deutliche Dissoziation des Liganden hin, welche aufgrund der Dynamik auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst ist.

Die geringe Aufspreizung der Spektrum deutet zudem an, dass es sich sowohl bei [OEBDPFe(PMe₃)₂]Cl (**95**) wie auch bei [OEOCorFe(PR₃)₂]X (**97-100**) um Verbindungen niederer Multiplizität handelt. Um diesen Verdacht zu bestätigen, wurden EPR-Spektren der frisch hergestellten Proben bei 4 K aufgenommen. Abbildung 156 zeigt das EPR-Spektrum des [OEBDPFe(PMe₃)₂]Cl-Komplexes (**95**).

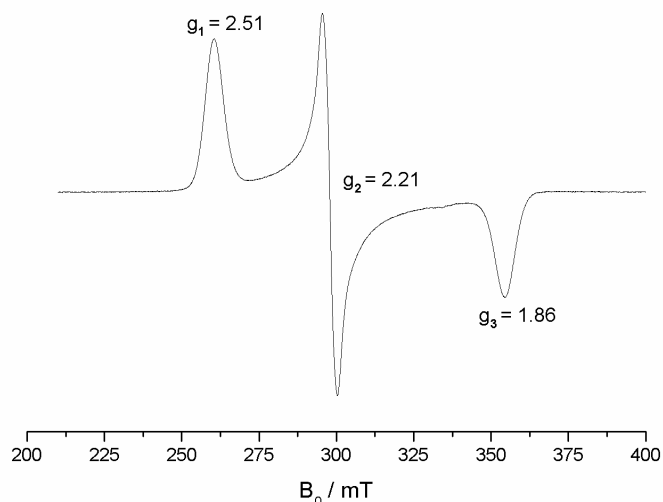


Abbildung 156: EPR-Spektrum von [OEBDPFe(PMe₃)₂]Cl (**95**) mit den entsprechenden g-Werten (CH₂Cl₂, 9.2268 GHz, 4K).

Das Spektrum zeigt ein stark rhombisches Signal mit g-Werten von 2.51, 2.21 und 1.86. Sie liegen damit im gleichen Bereich wie die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen g-Werte des Imidazolat-Komplexes sowie die bekannter Porphyrin^[111-113]- und Häm-Protein-Komplexe^[116] und bestätigen den low spin-Grundzustand für die untersuchte Verbindung. Trotz der relativ geringen Linienbreite ist keine Feinstruktur zu erkennen, was darauf hinweist, dass auch in dieser sechsfach koordinierten offenkettigen Spezies keine Korrelation der Koordinatensysteme von g-Tensor und Molekül möglich ist. Anders verhält es sich bei den untersuchten Oxacorrrol-Komplexen **97-101**. Diese erzeugen ebenfalls rhombische low spin-Spektren, weisen jedoch eine Hyperfeinstruktur der g₂-Komponente auf. Diese ist in Abbildung 157 exemplarisch anhand des Spektrums von **97** gezeigt.

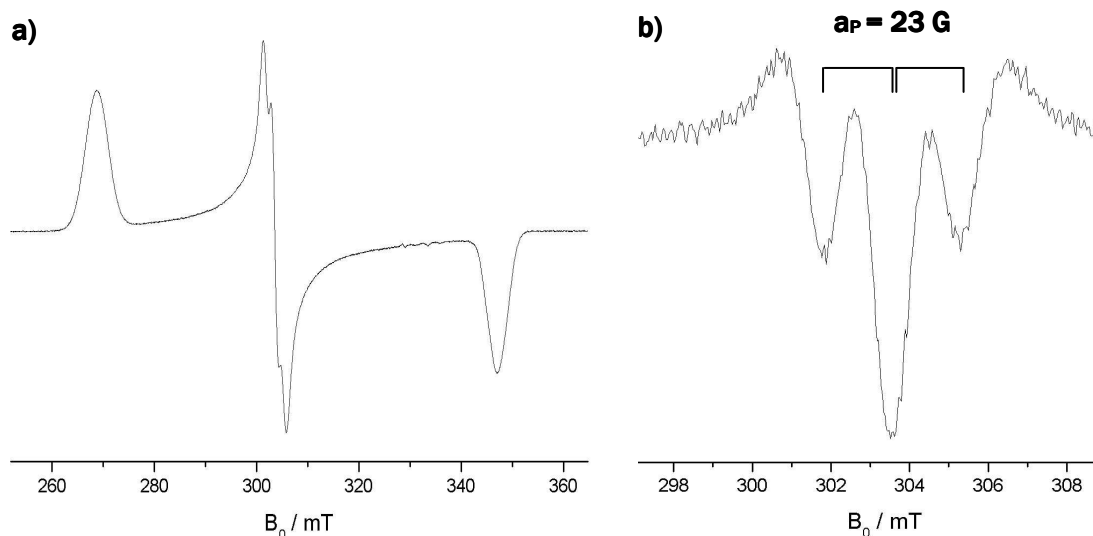


Abbildung 157: EPR-Spektrum von [OEOCorFe(PMe₃)₂]Cl (**97**, CH₂Cl₂/CHCl₃ 1.2/1, 9.2199 GHz, 20 K), a) erste Ableitung, b) zweite Ableitung.

Die Hyperfeinaufspaltung besteht aus drei Linien im Intensitätsverhältnis 1:2:1. Diese rührt aus einer Kopplung mit zwei gebundenen Phosphorkernen her, die aufgrund ihres Kernspins von $I = \frac{1}{2}$ ein solches Triplett hervorrufen. Damit kann anhand der EPR-Spektroskopie eindeutig die Koordination zweier Phosphin-Liganden an das zentrale Eisenatom belegt werden.

Innerhalb der Serie PMe₃ - PMe₂Ph - PMePh₂ - PPh₃ sollte zudem die Auswirkung geringer Änderungen des Axialliganden auf die Elektronenstruktur des Komplexes untersucht werden. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, weisen die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie darauf hin, dass innerhalb der Reihe die Spindichte auf dem Axialliganden abnimmt. Dies sollte sich ebenfalls in der Hyperfeinkopplungskonstante bemerkbar machen, die sich mit abnehmender Spindichte auf dem Phosphor ebenfalls verringern sollte. In Abbildung 158 sind die EPR-Spektren der Oxacorrol-Phosphin-Komplexe **97-101** im Vergleich dargestellt. Innerhalb der gezeigten Serie erkennt man zwei klare Trends. Zum einen nimmt die Rhombizität der Verbindung mit zunehmender Anzahl an Phenyl-substituenten des Phosphin-Liganden ab. Gleichzeitig verringert sich die Hyperfein-kopplungskonstante erwartungsgemäß in der Reihe [OEOCorFe(PMe₃)₂]Cl (**97**) – [OEOCorFe(PMe₂Ph)₂]Cl (**99**) – [OEOCorFe(PMePh₂)₂]Cl (**100**). Die Verringerung der Rhombizität des g-Tensors kann an dieser Stelle nur konstatiert werden, da für eine genauere Interpretation die Termschemata sowie die exakten Energien der an den Übergängen beteiligten Zustände mit den entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten bekannt sein müssten.

Der Triphenylphosphin-Komplex **101** fällt wie bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen aus dieser Reihe heraus. Eine mögliche Erklärung dafür ist der deutlich geringere Unterschied in der π -Acidität zwischen den Komplexen mit methylsubstituierten Phosphin-Liganden im Vergleich zu Triphenylphosphin. Bei letzterem könnte die starke Rückbindung die Schwächung der Hinbindung kompensieren, sodass insgesamt eine kürzere Bindung und damit eine stärkere Spindelokalisation auf den Phosphin-Liganden resultiert. Dieser vermeintliche Gegensatz zu den NMR-spektroskopischen Beobachtungen kann dadurch aufgelöst werden, dass bei sehr tiefen Temperaturen die Ligandendissoziation entropisch eingeschränkt ist und bei den in der EPR-Spektroskopie untersuchten gefrorenen Lösungen nicht mehr stattfindet.

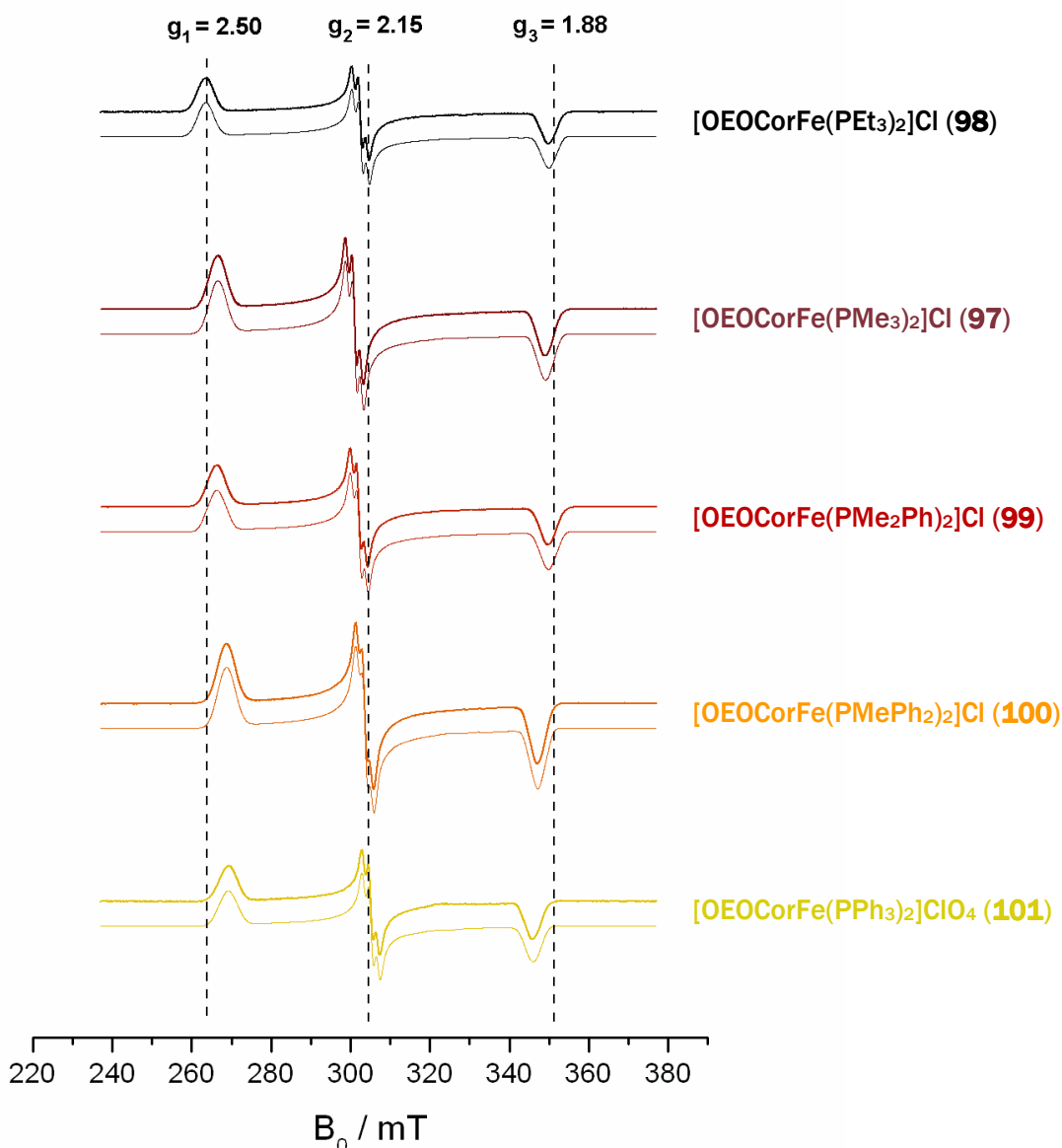


Abbildung 158: EPR-Spektren der Phosphin-Komplexe von OEOCorFeCl (**65**) bzw. OEOCorFeClO₄ (**96**) (CH₂Cl₂, 9.2 GHz, 4 K). Die Spektren sind untereinander auf die gleiche Frequenz kalibriert, die Hilfslinien zeigen die Positionen der angegebenen g-Werte an.

Zusätzlich zu den NMR- sowie EPR-spektroskopischen Untersuchungen wurden elektronische Spektren der Verbindungen aufgenommen. Die Veränderungen zwischen Edukt und Produkt der Umsetzungen mit Triorganylphosphin sind für den offenkettigen Komplex **95** und die makrozyklischen Verbindungen **97-100** sehr ähnlich. Die Q-Banden in der Spektren der Verbindungen **95** und **97** sind im Vergleich zu den Ausgangskomplexen **25** und **65** stark blauverschoben und erscheinen im Bereich von 600 bis 800 nm (**95**) bzw. 500 bis 650 nm (**97**). Die Soret-Bande hingegen erfährt in beiden Fällen eine leichte Rotverschiebung und spaltet im Spektrum der makrozyklischen Verbindung zudem in zwei Banden bei 368 und 400 nm auf, von denen die kürzerwellige weniger intensiv ist und als Schulter erscheint (Abbildung 159).

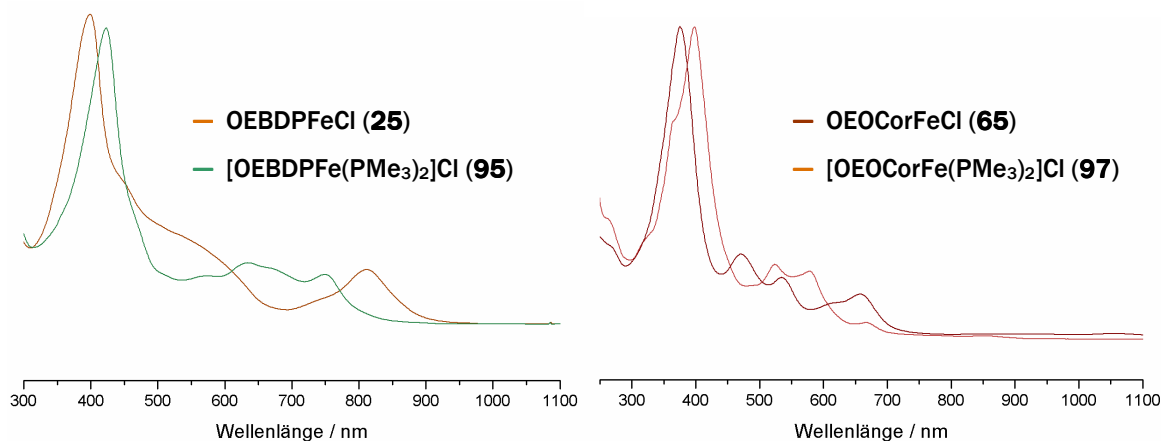


Abbildung 159: Elektronische Spektren der *in situ* erzeugten Verbindungen a) [OEBDPFe(PMe₃)₂]Cl (**95**) und b) [OEOCorFe(PMe₃)₂]Cl (**97**) im Vergleich zu den Spektren der jeweiligen Edukte **25** und **65**. Die Farben der Linien entsprechen den Farben der Substanzlösungen (CH₂Cl₂, RT).

Das Auftreten solcher hyper-Spektren mit zwei Soret-Banden bei ca. 360 und 440 nm ist für Porphyrinato-Eisen(III)-Phosphin-Komplexe ausführlich beschrieben.^[117] Dabei zeigen unterschiedliche Studien mit gemischten Axialliganden, dass ausschließlich Verbindungen mit zwei Phosphin-Liganden solche hyper-Spektren erzeugen. Gemischt koordinierte Komplexe mit einer Phosphin- und einer Stickstoffbase weisen hingegen Spektren mit nur einer Soret-Bande auf. Als Erklärung dafür gibt die Literatur die Bildung eines (Phosphor)-Liganden-Gruppenorbitals an, welches nur bei der Koordination von zwei Phosphin-Liganden die Symmetrie a_{1u} besitzt. Damit wird ein Phosphor \rightarrow Porphyrin charge transfer [$a_{2u}(\sigma_5-\sigma_6) \rightarrow e_g(\pi^*)$] möglich, der mit den Porphyrin-Übergängen [$a_{1u}(p), a_{2u}(p) \rightarrow e_g(\pi^*)$] wechselwirken kann. In den hier diskutierten zyklischen Verbindungen ist diese Aufspaltung in zwei Banden offensichtlich ebenfalls vorhanden, wenn auch deren Abstand deutlich kleiner ist. Für den offenkettigen Komplex erscheint lediglich eine, jedoch verbreiterte Soret-Bande im Spektrum. Ob diese Verbreiterung ebenfalls auf einer sehr geringen Aufspaltung basiert, welche hier nicht aufgelöst ist, bleibt zu klären.

Abbildung 160 zeigt die UV-Vis-Spektren von [OEOCorFe(PEt₃)₂]Cl (**98**), [OEOCorFe(PMe₃)₂]Cl (**97**), [OEOCorFe(PMe₂Ph)₂]Cl (**99**) und [OEOCorFe(PMePh₂)₂]Cl (**100**) im Vergleich. Das Spektrum der Umsetzung von OEOCorFeClO₄ (**96**) mit Triphenylphosphin ist in diesem Fall nicht abgebildet, da es deutlich von den Banden des Edukts dominiert wird. Man erkennt jedoch eine zweite Spezies, deren Spektrum phänomenologisch denen der anderen Phosphin-Komplexe entspricht. Das bestätigt die Annahme, dass es sich bei der Komplexbildung um ein sehr schnelle Gleichgewicht handelt, welches auf der NMR-Zeitskala nicht, dafür jedoch auf der UV-Vis-Zeitskala aufgelöst ist. Auffallend in der Spektrenserie ist, dass sich die beiden Banden bei ca. 530 und 580 nm innerhalb dieser Serie annähern. Dabei bleibt die erste Bande nahezu unverändert, die längerwellige wird hingegen hypsochrom verschoben. Ob die Ursache dafür

eine vibronische Kopplung ist, die für alle Komplexe nahezu gleich ist, kann auf Grundlage des vorhandenen Datensatzes nicht abschließend geklärt werden.

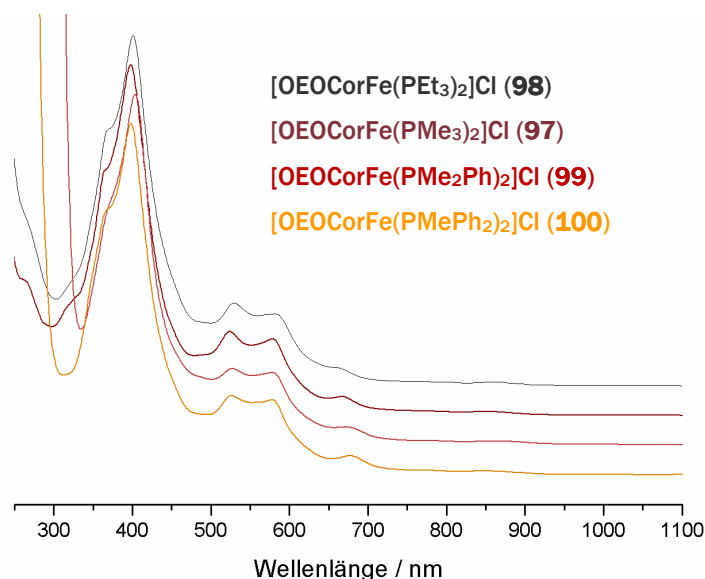


Abbildung 160: UV-Vis-Spektren von [OEOCorFe(PEt₃)₂]Cl (98), [OEOCorFe(PMe₃)₂]Cl (97), [OEOCorFe(PMe₂Ph)₂]Cl (99) und [OEOCorFe(PMePh₂)₂]Cl (100) (CH₂Cl₂, RT).

Neben den bereits diskutierten Methoden wurden an allen Verbindungen massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund der relativ starken Bindung der Axialliganden im Falle der alkylsubstituierten Phosphine bestand die Hoffnung, in diesem Fall die sechsfach koordinierte Spezies detektieren zu können. Da die Komplexe hier bereits kationisch vorliegen, wurden ausschließlich sehr milde Ionisationsmethoden wie ESI und MALDI-TOF für die Untersuchungen verwendet. Mit beiden Methoden konnten für die *in situ* erzeugten Komplexe jeweils die Signale der [OEBDPFe(PMe₃)₂]⁺- bzw. [OEOCorFe(PR₃)₂]⁺-Einheit sowie die Fragmente mit nur einem gebundene Phosphin-Liganden detektiert werden. Lediglich im Falle von OEOCorFe(PPh₃)₂ClO₄ (101) findet man ausschließlich das Signal der vierfach koordinierten Spezies. Somit können anhand der Massenspektrometrie die bisherigen Ergebnisse bestätigt werden.

Um genauere Aussagen über die Trends innerhalb der Serie der methylphenylsubstituierten Phosphine und insbesondere über die Eisen-Phosphorabstände treffen zu können, wurde versucht, die Substanzen zu kristallisieren. Die verschiedenen Kristallisationsansätze führten jedoch bisher nicht zum Erfolg.

2.4.4 OEOCorFe(NH₃)₂Cl

Bei der säulenchromatographischen Reinigung einiger Oxacorrol-Eisen(III)-Komplexe über mit konzentriertem Ammoniak desaktiviertem Aluminiumoxid wurde die Bildung einer neuen Spezies beobachtet, die jedoch in Lösung nur kurzzeitig haltbar ist. Eine ähnliche Beobachtung

wurde auch bei dem Versuch gemacht, die μ -Oxido-Verbindung **69*** durch Ausschütteln des Chlorido-Komplexes **65** mit konzentriertem Ammoniak herzustellen. Um genauere Informationen zu erhalten, um welche Verbindung es sich handelt, wurde versucht, größere Mengen der Substanz herzustellen.

Darstellung

Dazu wurde zunächst eine Lösung von OEOP₂FeCl (**65**) in Dichlormethan mehrfach mit konzentriertem Ammoniak umgesetzt. Diese Reaktion wird begleitet von einem Farbumschlag von dunkelbraun zu leuchtend grün, anhand dessen der Grad der Umsetzung abgeschätzt werden kann. Dazu sind in aller Regel drei Extraktionen notwendig. Da sich das entstandene Produkt als äußerst instabil herausstellte, wurde die nach der Phasentrennung erhaltene Lösung ohne Trocknung oder weitere Aufarbeitung direkt analysiert.

Spektroskopische Charakterisierung

Für die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren wurde dementsprechend direkt in CD₂Cl₂ gearbeitet, wobei ein deutlich geringeres Volumen von maximal 1 mL verwendet wurde. Aufgrund der fehlenden Aufarbeitung sind sämtliche Spektren von verhältnismäßig großen Wasser- bzw. Ammoniaksignalen überlagert. Zudem entstehen bei dieser Reaktionsführung neben der gewünschten Verbindung große Mengen an μ -Oxido-Komplex **69**, dessen Signale das Spektrum überlagern. Letztere können aus diesen beiden Gründen nicht eindeutig identifiziert werden. Die folgende Interpretation des ¹H-NMR-Spektrums bezieht sich deshalb ausschließlich auf den Tieffeldbereich.

Der in Abbildung 161 gezeigte Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum vom Rohprodukt gleicht phänomenologisch den in Kapitel 2.3.2 diskutierten Spektren der analogen Halogen-Komplexe. Die Halbwertsbreiten sind größtenteils sehr klein und entsprechen damit in etwa denen der Bromido-Verbindung **71**. Im Bereich von 10 bis 60 ppm erkennt man acht relativ große Signale gleicher Intensität, die von den Methylenprotonen des Komplexes erzeugt werden. Zusätzlich findet man ein weiteres, sehr breites Signal, welches den meso-Protonen zugeschrieben werden kann. Das Spektrum insgesamt ist gegenüber dem des Bromido-Komplexes **71** um rund 25 ppm hochfeldverschoben. Dies weist auf eine veränderte Spindichteverteilung innerhalb des Komplexes hin. Anzahl und Verschiebungsmuster belegen jedoch, dass es sich um eine unsymmetrische Spezies mit unterschiedlichen Halbräumen handelt. Ob diese ebenfalls fünffach koordiniert ist, oder ob es sich um eine oktaedrisch verzerrte Verbindung mit zwei unterschiedlichen Axialliganden handelt, ist anhand der NMR-Daten nicht zu ermitteln. Eine mögliche Struktur ergäbe sich beispielsweise durch zusätzlich Anlagerung eines Amin-Liganden

* Der μ -Oxido-Komplex (OEOP₂Fe)₂O (**69**) wird im Anschluss an diesen Abschnitt genauer beschrieben.

an den Chlorido-Komplex **65**, oder, wie in Abbildung 161 angedeutet, unter Annahme der Bildung des Hydroxido-Komplexes **102**.

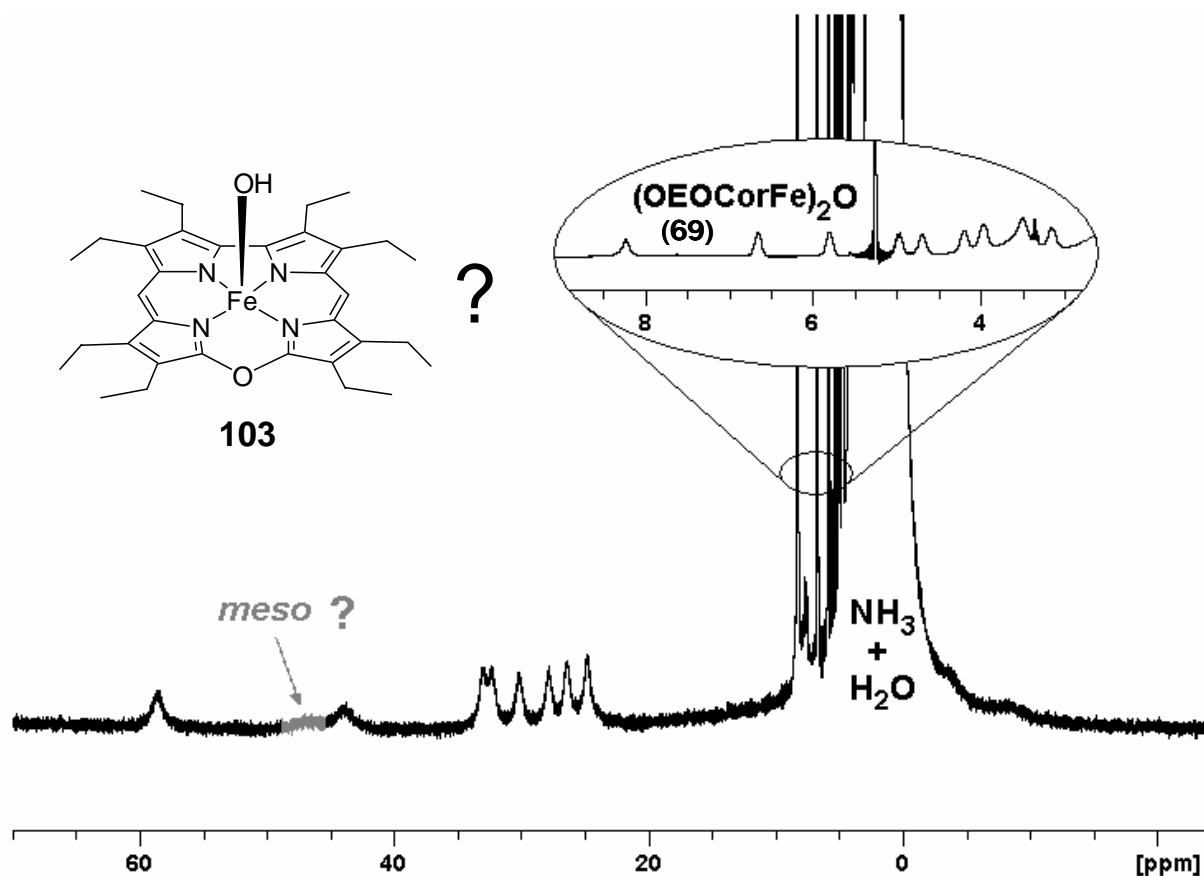


Abbildung 161: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung von OEOPorFeCl (**65**) mit konzentriertem Ammoniak. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Signale des sauerstoffverbrückten Komplexes **69**.

Da die beschriebene Darstellungsmethode nicht zum gewünschten Ziel führte, wurde versucht, die Synthese unter wasser- und sauerstofffreien Bedingungen durchzuführen. Damit sollte insbesondere die Bildung des μ -Oxido-Komplexes **69** unterbunden und zudem durch Oxidation herbeigeführte Abbaureaktionen vermieden werden. Der OEOPorFeCl-Komplex (**65**) wird zu diesem Zweck unter Argon in absolutisiertem Dichlormethan vorgelegt und in diese Lösung für einige Minuten Ammoniakgas eingeleitet. Die Reaktion wurde beendet, sobald ein vollständiger Farbumschlag von dunkelrot nach tiefgrün erfolgt war. Um die Proben möglichst schnell zu messen, wurden die Umsetzungen erneut in den jeweiligen Probenbehältern durchgeführt.

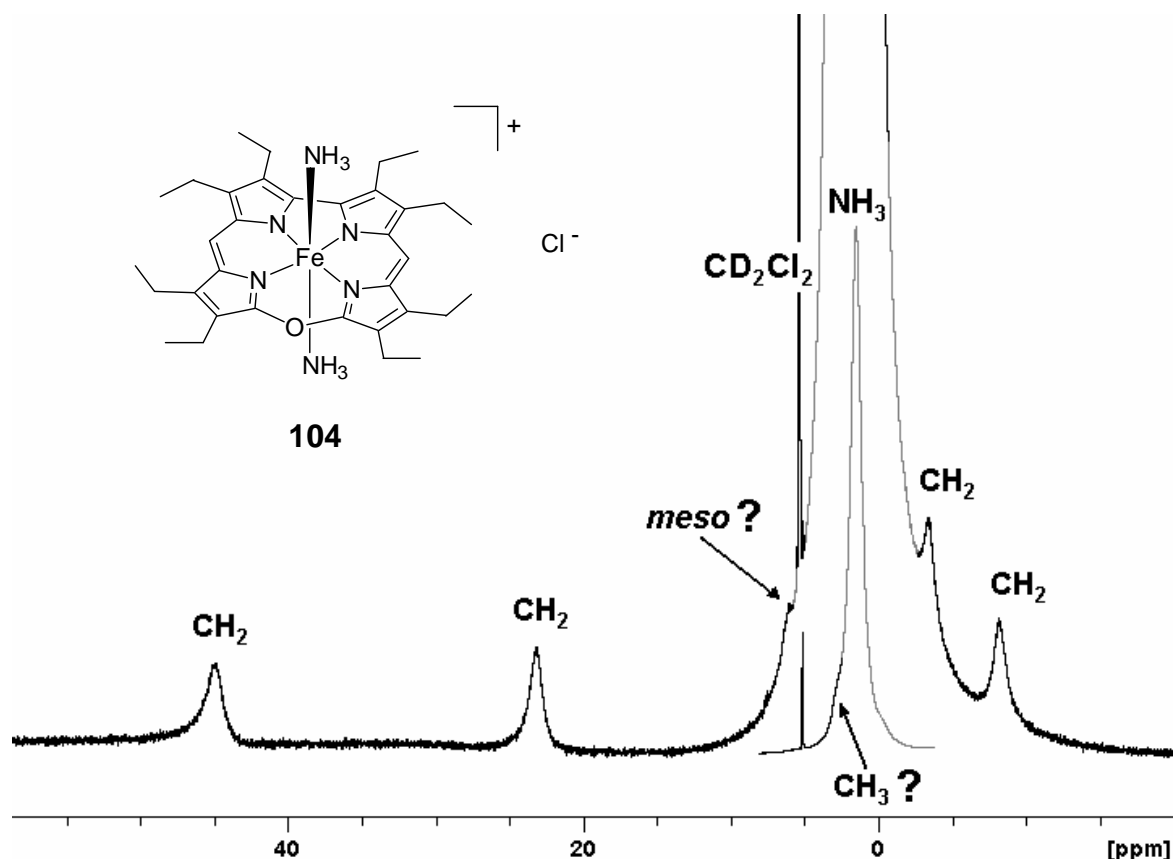


Abbildung 162: ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung von OEOPCorFeCl (**65**) mit NH₃-Gas. Der Ausschnitt zeigt den Bereich von 0-8 ppm stark verkleinert. (CD₂Cl₂, 400 MHz, RT). Das dominante Ammoniak-Signal ist in grau unterlegt.

Das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum unterscheidet sich signifikant von dem durch Umsetzung mit wässriger Ammoniaklösung erhaltenen. Das Spektrum wird dominiert von einem enormen Signal bei 1.7 ppm, welches dem eingeleiteten Ammoniak zuzuordnen ist. Daneben erkennt man fünf verbreiterte Signale bei 44.95, 23.16, 6.03, -3.31 und -8.10 ppm, die den Methylen- und *meso*-Protonen der synthetisierten Verbindung zugeschrieben werden können. Signale des μ -Oxido-Komplexes **69** sind hingegen nicht vorhanden. Die geringe Anzahl an Signalen weist bereits auf eine Erhöhung der Symmetrie hin. So scheinen die beiden Halbräume ober- und unterhalb der Oxacorrol-Ebene identisch zu sein, wodurch die Methylenprotonen einer Gruppe ununterscheidbar werden und zusammen nur noch ein Signal erzeugen. Durch die Überlagerung der beiden Signale bei 6.03 und -3.32 ppm mit den Ausläufern des Ammoniak-Signals können die relativen Intensitäten nicht bestimmt werden. Aufgrund der Dominanz des Ammoniak-Signals sowie der langen Messdauer konnten zudem keine ¹H-COSY-Experimente durchgeführt werden. Eine Unterscheidung von *meso*- und Methylenprotonen ist deshalb nicht möglich.

Die EPR-Spektren wurden nach Propenpräparation mittels Gaseinleitung erhalten. Man erkennt ein sehr scharfes rhombisches Signal, welches um einen g-Wert von 2.21 zentriert ist (Abbildung 163 oben).

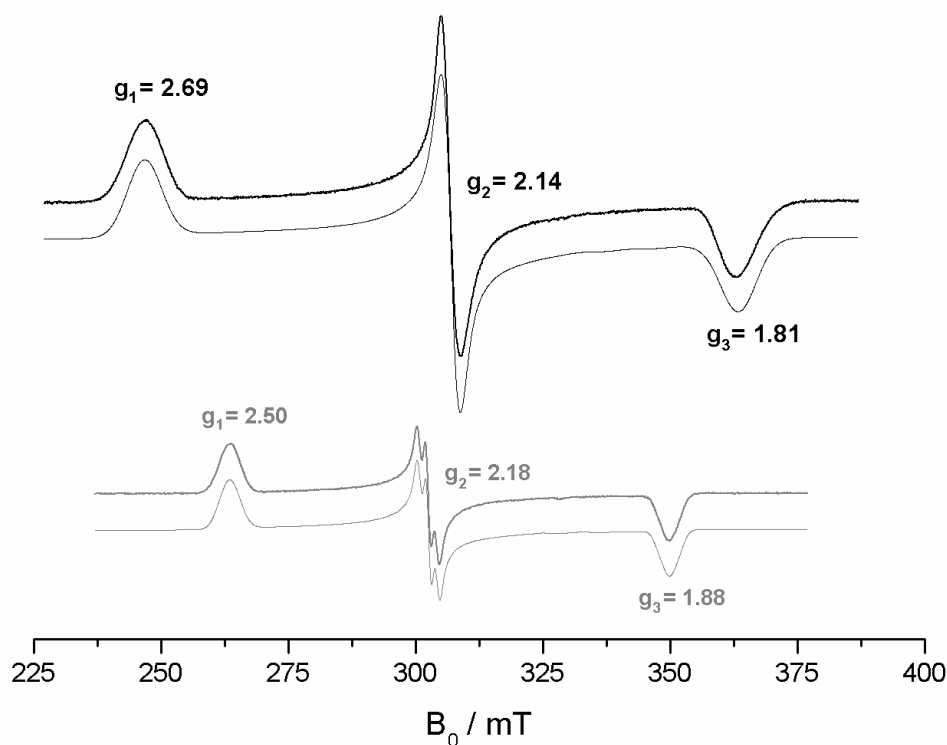


Abbildung 163: EPR-Spektren von [OEOPorFe(NH₃)₂]Cl (**103**, oben) und [OEOPorFe(PEt₃)₂]Cl (**98**, unten) im Vergleich (CH₂Cl₂/CHCl₃, 9.2 GHz, 4 K). Die dicken Linien zeigen die gemessenen Spektren, die dünnen Linien die entsprechenden Simulationen.

Dieses ist typisch für porphyrinoide low spin-Eisen(III)-Verbindungen, wobei die Anisotropie des Spektrums auffallend groß ist. Im Gegensatz zu den bereits diskutierten Phosphin-Komplexen (Abbildung 163 unten) weist keine der drei g-Komponenten eine Hyperfein-Struktur auf, aus der genauere Rückschlüsse auf Anzahl und Art der axial gebundenen Liganden möglich wären. Eine mögliche Erklärung ist, dass praktisch keine Spindichte vom Eisenzentrum auf die Liganden übertragen wird, was darin begründet liegt, dass Amin-Liganden reine σ -Donoren sind, die in der hier diskutierten Verbindung ausschließlich mit dem unbesetzten d_{z^2} -Orbital des Eisens wechselwirken sollten.

Neben den EPR-spektroskopischen Untersuchungen wurde zusätzlich auch UV-Vis-Messungen durchgeführt. Die elektronischen Spektren von Edukt-Komplex OEOPorFeCl (**65**) und Produkt **103** sind in Abbildung 164 dargestellt. Die Spektren ähneln in ihrer Phänomenologie denen der Phosphin-Komplexe, wobei jedoch nur eine intensive Q-Bande im Spektrum erscheint. Das Edukt-Spektrum zeigt dabei durch Einleiten von Ammoniak die für den Übergang zum low spin-Zustand typischen Veränderungen. So wird in der Literatur^[118] für den Übergang von high spin- zu low spin- Komplexen von Cytochrom P450 eine deutliche Rotverschiebung der Soret-Bande beschrieben. Gleichzeitig verschwinden die für den Zustand höherer Multiplizität typischen Q-Banden bei ca. 500 und 630 nm zugunsten von ein bis zwei neuen Banden bei 530 und ggf. 570. In dem hier beschriebenen Fall entsteht

lediglich eine neue Bande bei 592 nm, wobei die Q-Banden des Edukts ebenfalls verschwinden. In Übereinstimmung mit den ¹H-NMR- und EPR-spektroskopischen Untersuchungen kann diese Veränderung des elektronischen Spektrums als weiterer Beleg für die Bildung eines low spin-Komplexes gewertet werden.

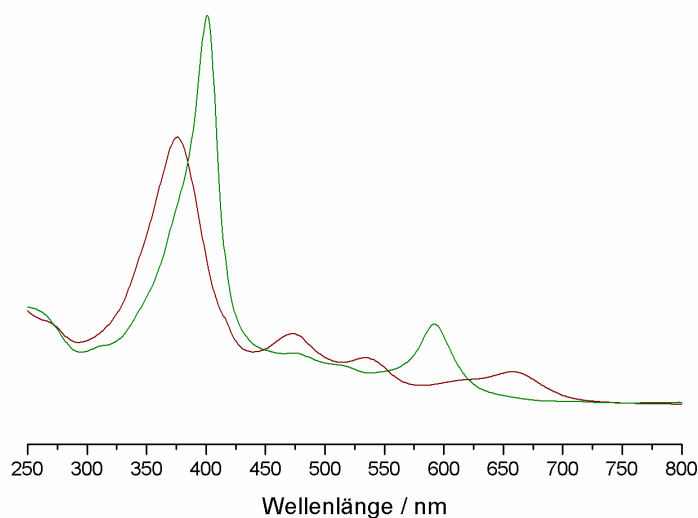


Abbildung 164: Elektronisches Spektrum von OEOCorFeCl (65) vor (–) und nach (–) dem Einleiten von gasförmigem Ammoniak (CH₂Cl₂, RT). Die Linienfarben entsprechen der Farben der jeweiligen Lösungen.

Um die vermutete sechsfache Koordination des Eisenions eindeutig nachzuweisen, wurde versucht, von der Substanz Infrarot- und Raman-Spektren aufzunehmen. Mit diesen einander ergänzenden Methoden sollten speziell die Eisen-Stickstoff-Valenzschwingungen untersucht werden, wobei ausschließlich bei der sechsfach koordinierten Spezies sowohl eine symmetrische (Raman-aktiv) als auch eine unsymmetrische Streckerschwingung (IR-aktiv) auftreten kann. Die durchgeführten Messungen belegen die Dissoziation von Chlorid bei Durchleiten von Ammoniak durch Verschwinden der Fe-Cl-Schwingungsbande bei 303 cm⁻¹. Eisen-Stickstoff-Valenzschwingungsbanden konnten jedoch nicht detektiert werden.

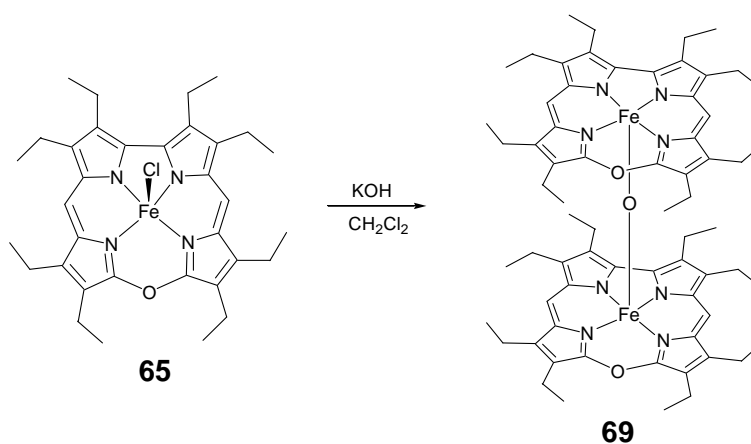
Die NMR- und EPR-Analysen weisen darauf hin, dass die durch Reaktion mit Ammoniak gebildete Spezies ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Triorganylphosphin-Verbindung aufweist. Die beobachtete Symmetrie und der Spinzustand liefern dabei Anhaltspunkt für eine sechsfache Koordination, auch wenn diese nicht eindeutig belegt werden kann. Eine alternative fünffache Koordination scheint jedoch äußerst fragwürdig, insbesondere da laut Literatur^[30] bisher für keine fünffach koordinierte d⁵-Verbindung ein low spin-Zustand eindeutig nachgewiesen werden konnte.

2.4.5 (OEOPorFe)₂O

Darstellung

Der sauerstoffverbrückte Zweikern-Komplex des Eisen(III)-Oxacorrols wird, wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, aus **65** unter basischen Bedingungen als Nebenprodukt gebildet, kann jedoch auch gezielt synthetisiert werden.

Wie aus der Porphyrin-Chemie bekannt ist, entstehen porphyrinoide oxidoverbrückte Eisen(III)-Komplexe allgemein durch Einwirken starker Basen auf einen entsprechenden einkernigen Halogenido- oder Pseudohalogenido-Komplex. Dies gilt ebenso für die zu Beginn des Kapitels beschriebenen offenkettigen (BDPFe)₂O-Komplexe, die durch Extraktion einer Lösung von OEBDPFeCl (**25**) in Dichlormethan mit verdünnter Natronlauge dargestellt wurden. Die gleiche Methode wurde zur Synthese von (OEOPorFe)₂O (**69**) verwendet (Schema 16).



Schema 16: Umsetzung des OEOPorFeCl-Komplexes (**65**) zu dem entsprechenden oxidoverbrückten Zweikern-Komplex **69**.

Im Gegensatz zu den bekannten sauerstoffverbrückten Porphyrin-Komplexen wie auch den entsprechenden zweikernigen Bidipyrin-Verbindungen **26**, **88**, **89** und **90** ist das analoge Oxacorrol-Derivat **69** jedoch sehr labil. So genügt bereits die Gegenwart anderer Anionen in Abwesenheit von Säure, um die Eisen-Sauerstoff-Bindung zu spalten. Üblicherweise ist dies nur durch Zugabe von Brönsted- oder Lewis-Säuren möglich.^[102, 103] Um eine vollständige Umsetzung der monomeren Verbindung OEOPorFeX [X = (Pseudo-)Halogenid] zu der gewünschten μ -Oxido-Spezies **69** zu erreichen, ist es deshalb notwendig, die Reaktionslösung mehrfach mit einer 30%igen Kaliumhydroxid-Lösung umzusetzen. Die Farbänderung von dunkelbraun nach tiefgrün dient dabei als Indikator. Aus den oben genannten Gründen kann die erhaltene Produktlösung nicht über Standard-Trockenmitteln wie Natrium- oder Magnesiumsulfat getrocknet werden. Möglich ist hingegen die Verwendung von festem Kaliumhydroxid, wobei sich das Produkt jedoch in geringen Mengen zersetzt. Aus diesem Grund wurde auf eine Trocknung in der Regel verzichtet. Nach Filtration und Abtrennen des Lösungsmittels erhält man das gewünschte Produkt **69** als dunkelgrünen Feststoff.

Spektroskopische Charakterisierung

Aufgrund der hohen Labilität der Verbindung muss für alle Analysen, die in Dichlormethan-Lösung durchgeführt werden, frisch destilliertes Lösungsmittel verwendet werden. Als wertvollste Methode für die Identifizierung und Überprüfung der Reinheit der Verbindung dient erneut die ¹H-NMR-Spektroskopie. Abbildung 165 zeigt das Spektrum der Substanz in CD₂Cl₂.

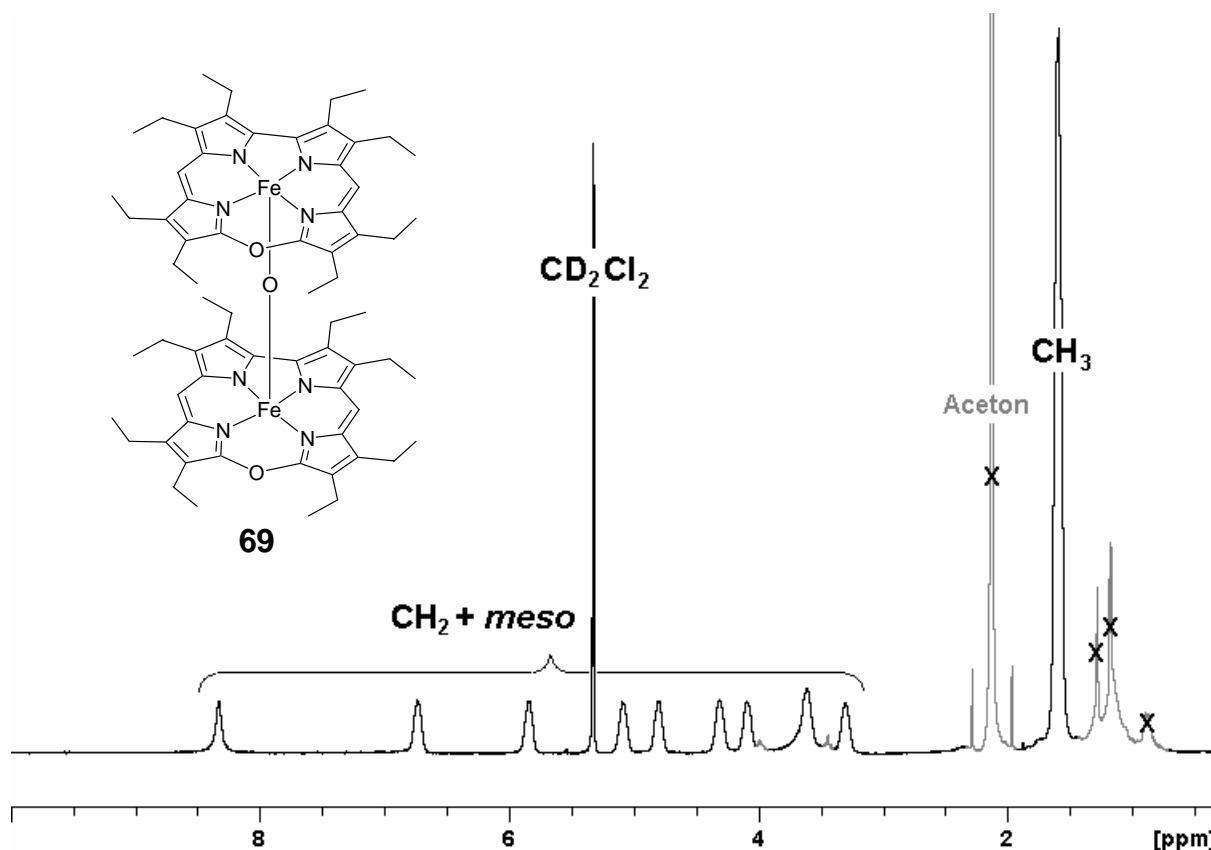


Abbildung 165: ¹H-NMR-Spektrum von (OEONaFe)₂O (**69**, CD₂Cl₂, 400 MHz, RT). Verunreinigungen sind grau unterlegt und mit X gekennzeichnet.

Besonders auffallend ist im Vergleich zu den bisher diskutierten Oxacorrol-Komplexen der kleine Verschiebungsbereich, in dem sich alle Signale befinden. So reicht das Spektrum lediglich von 1 bis 9 ppm. Trotz der geringen chemischen Verschiebung der einzelnen Signale erkennt man anhand der Linienbreite und dem fehlenden Kopplungsmuster paramagnetische Anteile der Verbindung. Wie bereits bei den entsprechenden oxido-verbrückten Bidipyrin-Komplexen diskutiert, beruht die geringe chemische Verschiebung auch in diesem Fall auf der starken antiferromagnetischen Kopplung der beiden Eisenzentren. Der Grundzustand ist in diesen Systemen diamagnetisch, wobei die geringe beobachtete Spindichte auf die Population angeregter Zustände zurückgeführt werden kann. Die chemische Verschiebung in den NMR-Spektren ist deshalb im Vergleich zu denen der monomeren Verbindungen deutlich niedriger. Die Verbreiterung der Signale ist immer noch sichtbar, jedoch fällt diese ebenfalls deutlich geringer aus. Der Signalsatz lässt sich wie in den bisherigen Spektren in zwei Bereiche einteilen, die von den Signalen der Methyl- bzw. Methylen- und *meso*-Protonen dominiert werden. Erstere

befinden sich bei ca. 1.6 ppm und überlagern in diesem Fall sehr stark, sodass lediglich drei der vier chemischen Verschiebungen ausgemacht werden können. Die anderen neuen Signale sind klar getrennt und in Hinblick auf Größe und Form praktisch ununterscheidbar. Der Verschiebungsbereich erstreckt sich dabei von ca. 3.3 bis 8.3 ppm.

Aufgrund der geringen Substanzmenge wurden keine SQUID- oder Mößbauer-Messungen durchgeführt. Die Aufnahme von EPR-Spektren dient auch in diesem Fall nur einer Überprüfung der Reinheit, da es sich um ein integer spin-System handelt, welches außerhalb des normalen Frequenz- und Feld-Bereichs absorbiert.

Die Aufnahme von Massenspektren bestätigt die vermutete Zusammensetzung. So konnte zum einen eine hochaufgelöste Masse des Gesamtmoleküls erhalten werden. Zum anderen untermauert das bei der Messung entstehende Fragment [OEONaFe]⁺, welches ebenso bei den monomeren Verbindungen gefunden wird, die vorgeschlagene Konnektivität.

Mittels UV-Vis-Spektroskopie kann gezeigt werden, dass durch die Kopplung der beiden Eisenzentren die relativen energetischen Lagen der Orbitalenergien nicht erheblich verschoben werden und das grundlegende Strukturmotiv erhalten bleibt. Die Spektren verändern sich nur geringfügig im Bereich der Q-Banden. Diese werden leicht hypsochrom verschoben, wie es auch in den Spektren der Corrphycen- sowie Bidipyrin-Analoga beobachtet werden kann. Zudem verringert sich die Anzahl an Banden. So ist nur noch eine, jedoch sehr starke, Q-Bande zu sehen sowie eine zusätzliche Absorption bei ca. 480 nm, welche im Fall von Oxacorrol- **69** und Corrphycen-Komplex in Form einer klar getrennten Bande, bei dem Bidipyrin-Komplex **26** lediglich als Schulter erscheint. Zusätzlich spaltet sich die Soret-Bande in dieser Reihe immer stärker auf. Für die Oxacorrolato-Verbindung **69** führt dies lediglich zu einer Verbreiterung, bei der Corrphycen-Spezies zu zwei deutlich separierten Banden. Speziell die Veränderung des Spektrums von Chlorido- **65** zu μ -Oxido-Verbindung **69** bestätigt die Vergleichbarkeit der drei Verbindungsklassen. So kann anhand des Vergleichs mit den Literaturspektren anschaulich belegt werden, dass es sich bei der Substanz tatsächlich um den beschriebenen μ -Oxido-Komplex (**69**) handelt. Zudem scheint die Verbindung keine außergewöhnlichen Eigenschaften aufzuweisen, sodass der Bezug auf bekannte Substanzen gerechtfertigt scheint (Abbildung 166).

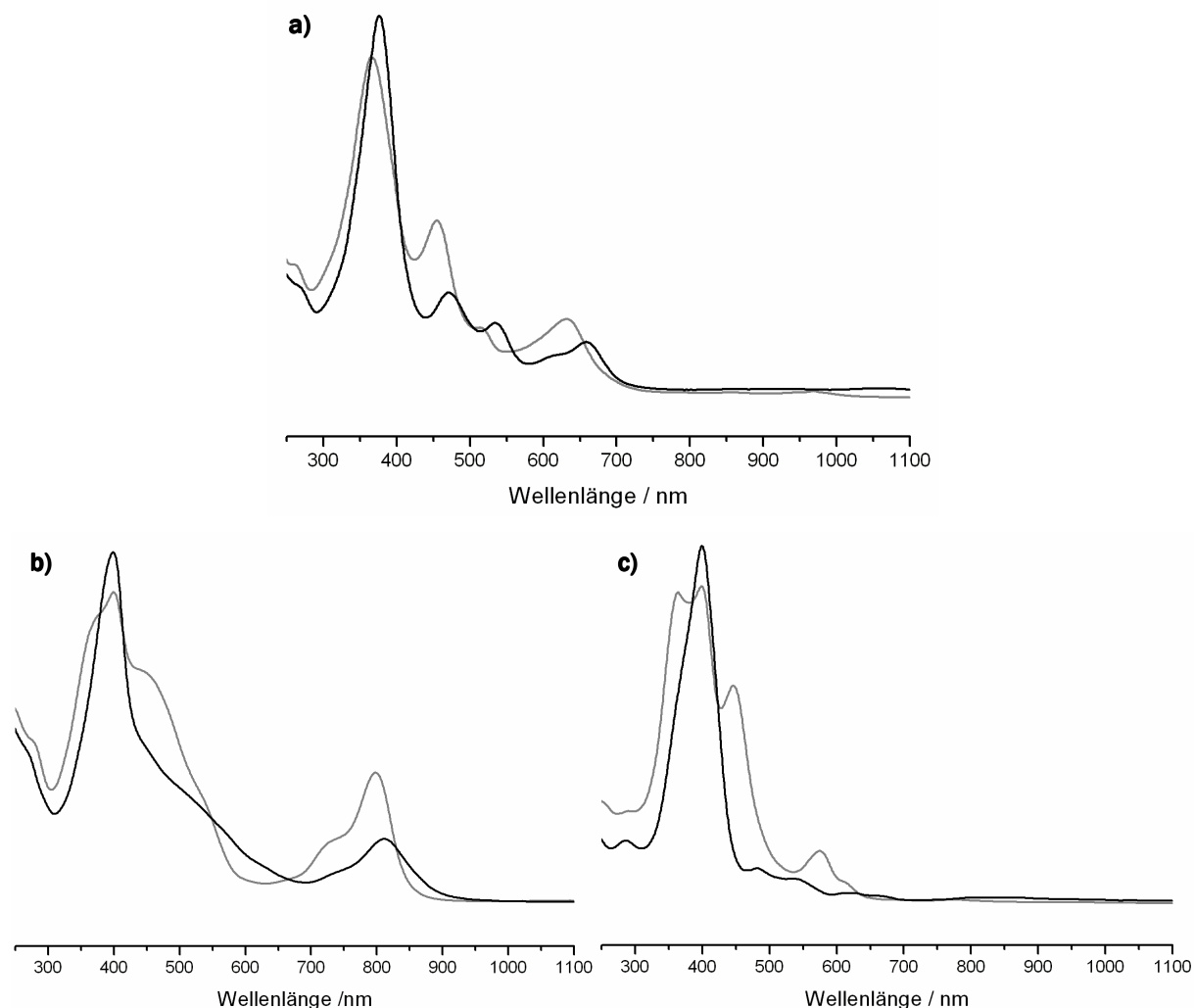


Abbildung 166: UV-Vis-Spektren von a) OEOPCorFeCl/(OEOPCorFe)₂O (**65/69**), b) OEOPDPFeCl/(OEOPDPFe)₂O (**25/26**) und c) OECnFeCl/(OECnFe)₂O^[1c]. OECn = Octaethylcorrphycen-Dianion (CH₂Cl₂, RT). Die Spektren der Chlorido-Komplexe sind jeweils in schwarz, die der μ -Oxido-Verbindungen in grau dargestellt.

2.4.6 OEOPCorFeSO₄H

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt angesprochen, reagiert der sauerstoffverbrückte Oxacorrol-Komplex **69** bereits mit Trockenmitteln wie Natrium- oder Magnesiumsulfat. Diese Beobachtung hat neben dem allgemeinen Interesse an Komplexen mit verbrückenden Liganden dazu geführt, die Synthese eines solchen Sulfato-Komplexes gezielt anzugehen. Da für die Ligation mit einem Sulfatanion unterschiedliche Koordinationsmodi denkbar sind (siehe Abbildung 167), sollte zunächst getestet werden, ob die Umsetzung mit SO₄²⁻ grundsätzlich nur zu einer Verbindung führt, oder ob tatsächlich Isomere ähnlicher Stabilität existieren.

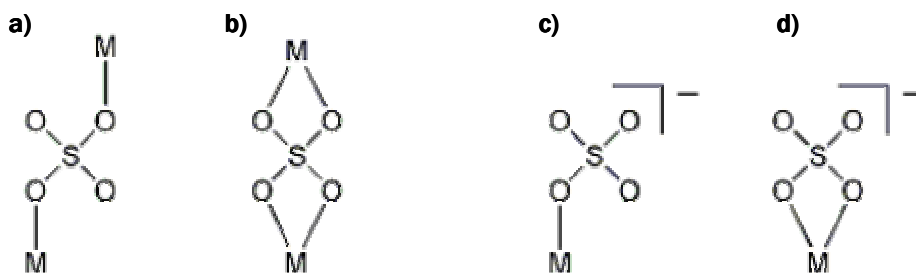


Abbildung 167: Schematische Darstellung der möglichen Bindungsmodi von Sulfat. a) und b) verbrückend, c) und d) μ^1 -koordiniert.

Darstellung

Für die verschiedenen Synthesansätze wurde deswegen der μ -Oxido-Komplex **69** in Dichlormethan mit schwefelsauren Natriumsulfat-Lösungen unterschiedlichen pH-Werts umgesetzt. Dabei wurden in einigen Fällen auch geringe Mengen an Chlorido-Komplex **65** gebildet, was vermutlich auf eine geringfügige Zersetzung des Lösungsmittels zurückzuführen ist. In allen Fällen konnte jedoch (teilweise neben weiteren Produkten) die Bildung eines neuen Komplexes beobachtet werden. Bei Verwendung einer äquimolaren Lösung von Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfat und Silbersulfat verläuft die Reaktion selektiv unter Bildung des gewünschten Produkts **104**. Diese Verbindung ist unter allen beschriebenen Reaktionsbedingungen dominant. Bei den beobachteten Nebenprodukten scheint es sich zudem größtenteils um organische Abbauprodukte zu handeln.

Spektroskopische Charakterisierung

Grundlage für diese Annahme sind die ^1H -NMR-Spektren, die von den Substanzmischungen erhalten wurden. Diese zeigen im Tieffeldbereich lediglich Signale, die einem Sulfato-Komplex **104** oder der entsprechenden Chlorido-Verbindung **65** zugeordnet werden können. Zusätzlich findet man Signale einer diamagnetischen Verbindung, die mit Vergleichsspektren des freien Oxacorrols sowie polymerisiertem Abbauprodukt übereinstimmen. Anhand der Anzahl der Signale im Spektrum der isolierten Verbindung **104** (vier im Bereich von 0-8 ppm, neun im Bereich von 8-75 ppm) kann die Bildung eines Polymerstrangs, welcher eine sechsfache Koordination der OEOPCorFe-Untereinheiten mit sich bringen würde, ausgeschlossen werden (Abbildung 168a). Die Anzahl von neun Signalen im Tieffeldbereich kann nur durch eine in Lösung fünffach koordinierte Spezies erklärt werden. Betrachtet man das Spektrum genauer, so fällt auf, dass im Bereich von 0 bis 20 ppm eine Erhöhung der Basislinie zu erkennen ist. Dabei könnte es sich um ein stark verbreitertes Signal handeln, welches von einem aciden Proton des Axialliganden herrührt. Ein solches Proton sollte durch den raschen Austausch sowie die Nähe zum paramagnetischen Zentrum ein Signal sehr großer Linienbreite erzeugen. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde die Lösung mehrfach mit D_2O extrahiert, über Natriumsulfat

getrocknet und erneut spektroskopisch untersucht. Das resultierende ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 168b dargestellt.

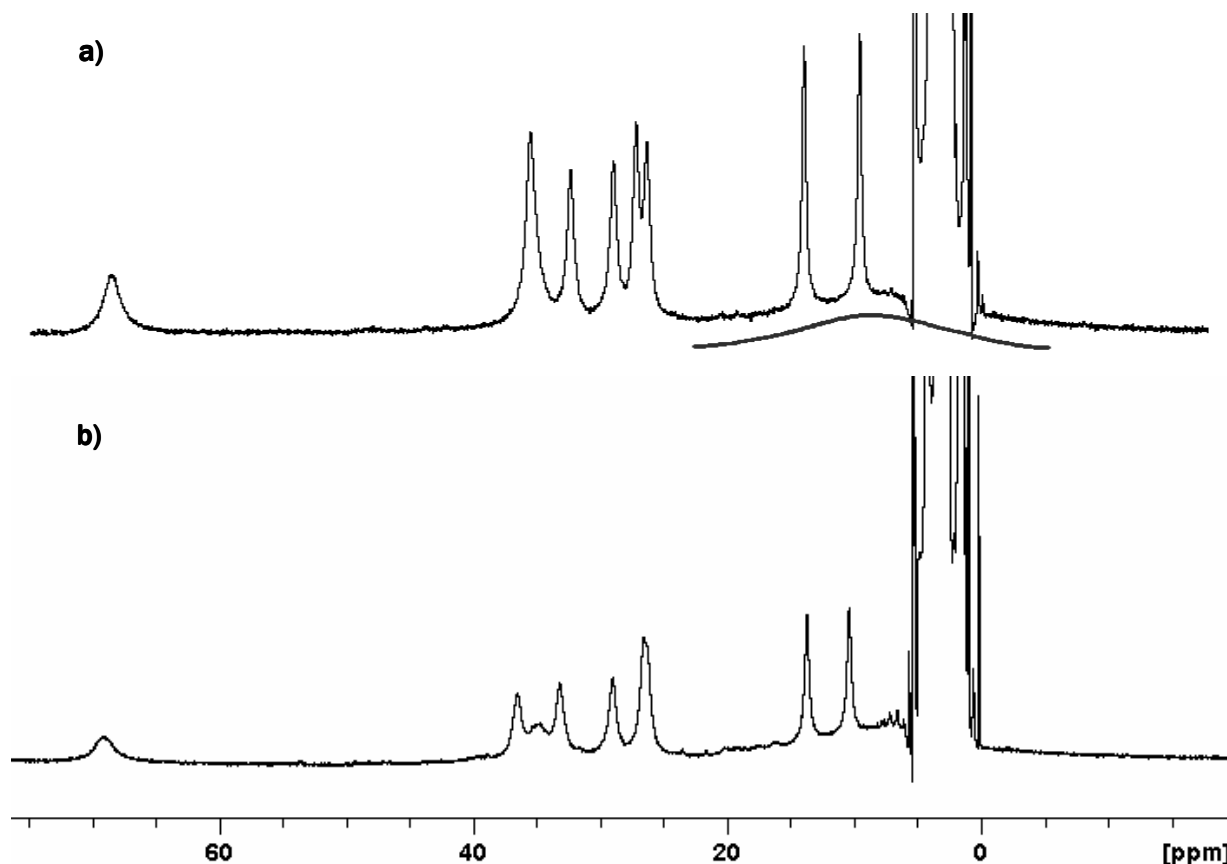


Abbildung 168: ¹H-NMR-Spektrum von OCorFeSO₄H (**104**) a) vor und b) nach der Extraktion mit D₂O (CD₂Cl₂, 400 MHz, RT). Das stark verbreiterte Signal in a) wird durch eine darübergelegte Gauss-Kurve hervorgehoben.

Die Erhöhung der Basislinie ist jedoch nach wie vor zu erkennen und vermutlich auf ein Messartefakt zurückzuführen. Man erkennt jedoch eine Veränderung der chemischen Verschiebung der Signale im Bereich von 20-40 ppm. Dadurch kommen zwei vorher separierte Signale aufeinander zu liegen. Gleichzeitig erscheint ein zuvor überlagertes verbreitertes Signal bei 35 ppm, welches vermutlich den *meso*-Protonen zuzuordnen ist. Ob diese Veränderung des Spektrums auf die Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken oder tatsächlich den Austausch eines labilen Protons des Axialliganden zurückzuführen ist, bleibt an dieser Stelle ungeklärt. Zudem kann anhand der NMR-Spektren keine Aussagen über den Koordinations-Modus des Sulfats gemacht werden. So konnte für den (TPPFe)₂SO₄-Komplex, in dem Sulfat als η²μ²-Brückenligand wirkt, gezeigt werden, dass die Eisenzentren im Gegensatz zu dem oxidoüberbrückten Komplex nur geringfügig miteinander wechselwirken.^[119] Anhand der chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum ist für diese Verbindung keine Unterscheidung von dem einkernigen TPPFeCl-Komplex möglich.

Um nähere Informationen über den elektronischen Zustand des Komplexes zu erhalten, wurden EPR-Spektren der Verbindung aufgenommen. Für die Messung einer Probe in Dichlormethan bei 4 K erhält man ein für einkernige Oxacorrhol-Komplexe typisches Spektrum. Die Rhombizität ist im Vergleich zur Linienbreite so gering, dass die g-Tensor-Komponenten g_1 und g_2 nur in der zweiten Ableitung klar voneinander separiert werden können. Die g-Werte von $g_1 = 4.60$, $g_2 = 3.62$ und $g_3 = 1.86$ bestätigen einen intermediate spin-Grundzustand für diese Verbindung. Das EPR-Spektren liefert zudem erste Hinweise darauf, dass das Sulfat-Ion in der Verbindung nicht verbrückend vorliegt. So wurde in der Literatur für den (TPPFe)₂SO₄-Komplex eine Austauschkopplungskonstante von $J = -4 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. Diese schwache antiferromagnetische Kopplung führt dazu, dass von der Verbindung kein EPR-Spektrum erhalten werden konnte. Die Autoren begründen das damit, dass durch Wechselwirkung der beiden Eisenzentren über den Raum oder über Bindungen die elektronische Relaxationszeit so stark verkürzt wird, dass die EPR-Linien zu stark verbreitern, um aufgelöst zu werden.^[119]

Für eine Untersuchung der Struktur der Verbindung im Festkörper, wurde ein IR-Spektrum der Substanz aufgenommen. Anhand dessen sollte die vermutete μ^1 -Koordination des Sulfations bestätigt werden. In der Literatur findet man deutliche Unterschiede in den Schwingungsspektren von Sulfaten gegenüber Hydrogensulfaten (Tabelle 31). Zudem ist anhand spezifischer Banden die Unterscheidung zwischen einer verbrückenden Sulfat-Einheit und einem $\eta^1\mu^1$ -koordinierten Hydrogensulfat-Liganden möglich^[120] (Abbildung 169).

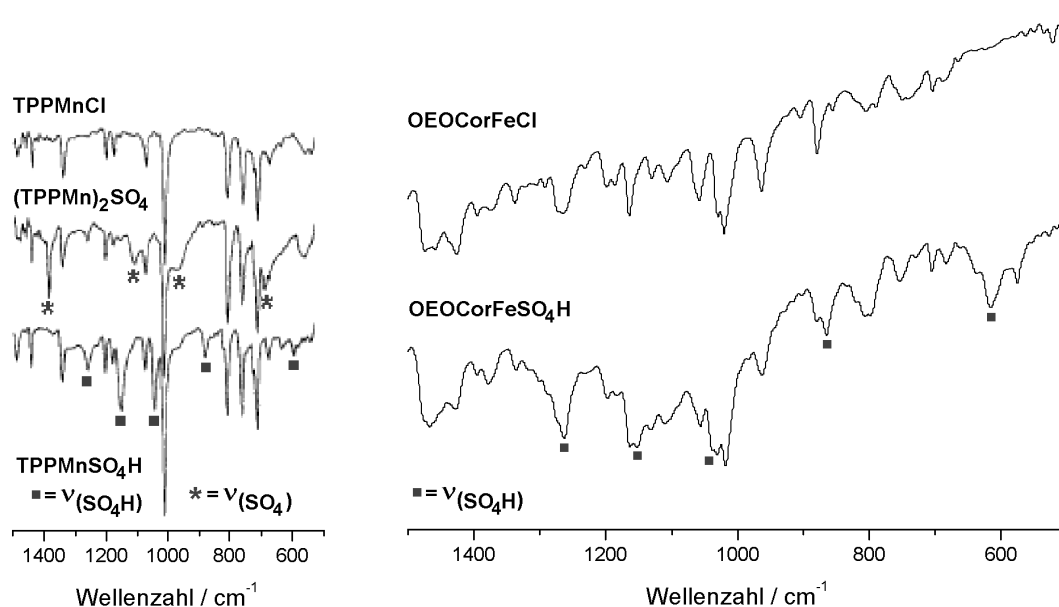


Abbildung 169: IR-Spektren (KBr) von TPPMnCl, (TPPMn)₂SO₄ und TPPMnSO₄H sowie OEOPCorFeCl (**65**) und OEOPCorFeSO₄H (**104**) im Vergleich.^[120] TPP = Tetraphenylporphyrin-Dianion.

Tabelle 34: Charakteristische Schwingungsbanden /cm⁻¹ einiger (Hydrogen-)Sulfate im Vergleich zu OEOPCorFeSO₄H (**104**), TPPMnSO₄H, (TPPMn)₂SO₄^[120] und (TPPFe)₂SO₄^[119] (Reinsubstanz bzw. KBr). TPP = Tetraphenylporphyrin-Dianion.

Na ₂ SO ₄	NaHSO ₄	KHSO ₄	104	TPPMnSO ₄ H	(TPPMn) ₂ SO ₄	(TPPFe) ₂ SO ₄
-	655	-	615	581	677	-
-	865	848, 877	805	874	967	890
-	1045, 1075	1005, 1065	1033	1043	-	922
1110	1175	1160	1150	1152	1108	1145
-	1235	1280	1261	1260	1385	1282
-	3470	2900	-	-	-	-

Vergleicht man die Spektren von OEOPCorFeCl (**65**) und OEOPCorFeSO₄H (**104**), so findet man zusätzliche Banden im Spektrum des Sulfato-Komplexes **104**, die anhand der Literatur dem Axialliganden zugeordnet werden können. Diese Banden stimmen besser mit den für TPPMnSO₄H gefundenen Daten überein als mit denen des verbrückten Zweikern-Komplexes (TPPFe)₂SO₄ und unterscheiden sich signifikant von den für (TPPMn)₂SO₄ angegebenen Schwingungsbanden (Tabelle 34). An dieser Stelle ist unklar, warum die berichteten Daten für (TPPFe)₂SO₄ und (TPPMn)₂SO₄ so stark voneinander abweichen. Da jedoch nur von den Mangan-Komplexen Kristallstrukturen vorliegen, mit denen die beiden Bindungsmodi des Sulfats eindeutig belegt werden können, werden diese Daten als zuverlässiger eingestuft. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie liefern somit weitere Hinweise darauf, dass es sich bei der Verbindung um den monomeren Hydrogensulfat-Komplex **104** handelt.

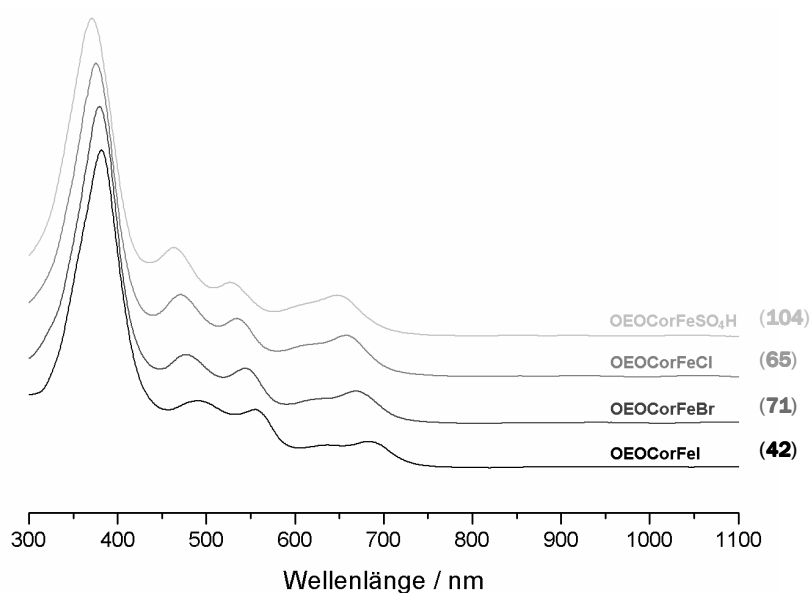


Abbildung 170: Vergleich der UV-Vis-Spektren von **104**, **65**, **71** und **42** (CH₂Cl₂, RT).

Das UV-Vis-Spektrum der Verbindung reiht sich nahtlos in die bereits beschriebene Serie der Halogenido-Oxacorrolato-Eisen(III)-Komplexe ein (Abbildung 170). So befinden sich die zugehörigen Soret- und Q-Banden gegenüber der Chlorido-Spezies **65** leicht hypsochrom verschoben. Dies untermauert die Interpretation der bereits beschriebenen analytischen Daten, dass das Sulfation vermutlich nicht verbrückend koordiniert, sondern ähnlich wie die einfachen Halogenido-Liganden gebunden ist.

2.4.7 OEOPCorFeClO₄

Darstellung

Für die Synthese von OCorFeClO₄ (**96**) stehen prinzipiell drei unterschiedliche Methoden zur Verfügung. So kann die Verbindung, wie bereits in Kapitel 2.3.2 erwähnt, durch Oxidation des offenkettigen OEOPDPFeCl-Komplexes (**25**) mit Silberperchlorat direkt gewonnen werden. Da die Ausbeuten für diese Oxidation jedoch deutlich geringer sind als bei der Umsetzung mit Silbernitrat, erscheint es sinnvoller, die gewünschte Verbindung ausgehend von dem makrozyklischen OEOPCorFeCl-Komplex (**65**) darzustellen. Eine mögliche Syntheseroute verläuft über die Umsetzung dieser Verbindung mit Natronlauge zum entsprechenden μ -Oxido-Komplex **69**, welcher dann nach literaturbekannten Methoden^[100-102] zur entsprechenden Zielverbindung **96** umgesetzt werden kann. Dieser Weg stellte sich für diese Verbindungsklasse jedoch als nicht ideal heraus, da die Umsetzung zu der sauerstoff-verbrückten Verbindung **69** aufgrund deren Labilität nur unter sehr stark basischen Bedingungen vollständig ist. Dabei wird der Komplex jedoch auch in geringen Mengen abgebaut, was vermutlich über eine nukleophile Ringöffnung unter Verlust des Zentralmetalls verläuft. Alternativ kann der OEOPCorFeCl-Komplex (**65**) mit Silberperchlorat umgesetzt werden. Da das Edukt gegen Oxidation weitgehend unempfindlich ist, liefert diese Reaktionsführung praktisch keine Nebenprodukte. Als optimal für die Reaktion erwies sich die Extraktion mit einer Lösung aus Silberperchlorat und Natriumperchlorat in verdünnter Perchlorsäure. Damit können Ausbeuten von 94% erzielt werden.

Spektroskopische Charakterisierung

Die aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren von **96** geben bereits einen ersten Hinweis auf die Labilität des Liganden in Lösung. Anhand der Anzahl der Signale von nur fünf stark tieffeldverschobenen sowie vier weiteren im Bereich von 0 bis 10 ppm (Abbildung 171) kann auf eine höhere Symmetrie des Komplexes geschlossen werden.

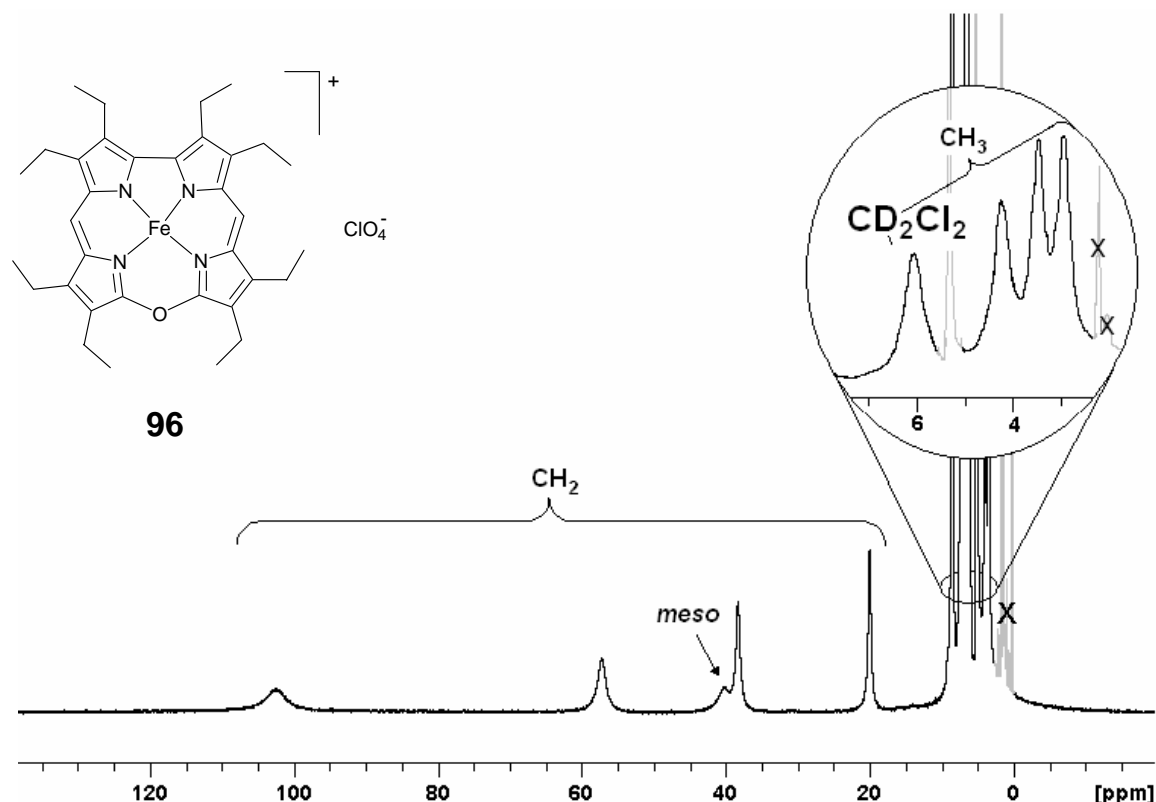


Abbildung 171: ^1H -NMR von OEOPorFeClO₄ (**96**, CD₂Cl₂, 400 MHz, RT). Der Ausschnitt zeigt eine Vergrößerung des Bereichs von 2 bis 6 ppm. Verunreinigungen sind mit X gekennzeichnet.

Dabei ist jedoch nicht ermittelbar, ob es sich lediglich um einen auf der NMR-Zeitskala schnellen Austausch handelt, bei dem das Zentralmetall durch die Ebene durchschwingt. Eine Alternative, die das gleiche Spektrum hervorrufen würde, ist die Bildung eines weitgehend getrennten Ionenpaares. Die Tatsache, dass Perchlorat weniger gut gebunden wird als beispielsweise Chlorid, sowie die Verwendung des relativ polaren Lösungsmittels Dichlormethan lassen prinzipiell beide Möglichkeiten zu. So ist für verschiedene Iodido-Porphyrinato-Eisen(III)-Komplexe bekannt, dass diese abhängig von der Polarität des Lösungsmittels sowohl als fünffach koordinierte Spezies wie auch in Form eines vierfach koordinierten Komplexes vorliegen können, in dem das Iodid separiert von der Eisenverbindung als Solvat vorliegt.^[11e] Bei den in Kapitel 2.1.2 beschriebenen offenkettigen Iodido-Komplexen ist es hingegen möglich, durch Zugabe eines Überschusses an Iodid die Symmetrie des Spektrums zu erhöhen. Da es aufgrund der Größe und der geringen Basizität des Axialliganden eher unwahrscheinlich ist, dass eine sechsfach koordinierte Spezies vorliegt, ist die paarweise Koaleszenz von Signalen vermutlich auf einen schnellen Austausch zurückzuführen. Zudem würde eine sechsfache Koordination das Eisenatom in die Oxacorrol-Ebene zwingen, was aufgrund der kleinen Kavität energetisch ungünstig ist. Diese Möglichkeit kann demnach mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden. Versuche, dies durch ^1H -NMR-Experimente in deutlich unpolaren Lösungsmitteln zu bestätigen, scheiterten an der schlechten Löslichkeit der Verbindung **96** in den entsprechenden Solvenzen.

An der Verbindung wurden zusätzlich EPR-Messungen durchgeführt. Abbildung 172 zeigt das EPR-Spektrum der Substanz in Dichlormethan bei 4K.

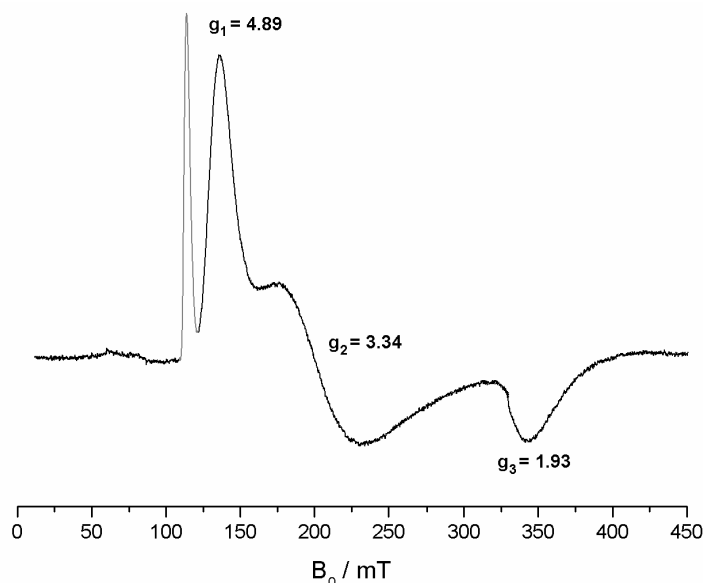


Abbildung 172: EPR-Spektrum von OEOPCorFeClO₄ (**96**) mit den entsprechenden g-Werten (CH₂Cl₂, 9.2190 GHz, 4K).

Man erkennt ein rhombisches, sehr stark verbreitertes Signal mit g-Werten von 4.89, 3.34 und 1.93. Die ermittelten g-Werte belegen, dass auch dieser Komplex einen intermediate spin-Grundzustand aufweist. Die Verbreiterung des Signals kann nicht ausschließlich mit Relaxationseffekten erklärt werden, sondern beruht vermutlich auch auf *g-strain* bzw. *D-strain* wie dies bereits für die makrozyklischen Pseudohalogenido-Komplexe in Kapitel 2.2.2 diskutiert wurde. Führt man sich die bereits diskutierte Labilität des Axial-liganden vor Augen, überrascht das nicht weiter. So sollte ein dynamisches Dissoziations-Gleichgewicht bei den Temperaturen zwar eingefroren sein, eine unterschiedliche Ausrichtung des Axialliganden kann jedoch die Elektronenstruktur geringfügig beeinflussen und so zu einem „Verschmieren“ des g-Tensors führen.

Neben diesem verbreiterten Signal erkennt man zudem ein sehr scharfes bei 130 mT, welches offensichtlich nicht zu der Verbindung gehört. Aufgrund der geringen Linienbreite scheint zudem die Zuordnung zu einem Eisenkomplex der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungsklassen sehr unwahrscheinlich. Um aufzuklären, wo dieses Signal herrührt, wurden verschiedene Messungen der gleichen Probe bei unterschiedlicher Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei verändert sich die Intensität des Signals besonders in Abhängigkeit des Lösungsmittels sehr deutlich. Ähnliche Beobachtungen wurden für die in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Halogenido-Komplexe gemacht, bei denen sich dieses Signal als Messartefakt, vermutlich verursacht durch die partielle Kristallisation des Lösungsmittels, herausstellte. Eine ähnliche Ursache wird deshalb auch für das hier gefundene zusätzliche Signal angenommen.

Die Anwesenheit von Perchlorat in dem Komplex **96** lässt sich sehr einfach anhand von IR-spektroskopischen Messungen zeigen. Für eine Reihe unterschiedlicher Perchloratsalze gibt die Literatur charakteristische Schwingungen an, die abhängig vom Kation geringfügig variieren. Tabelle 35 zeigt die intensivsten Schwingungsbanden verschiedener Perchlorate im Vergleich zu den entsprechenden Banden im IR-Spektrum von OEOPCorFeClO₄ (**96**).

Tabelle 35: Übersicht über die charakteristischen Schwingungsbanden /cm⁻¹ unterschiedlicher Perchlorate^[121] im Vergleich zu OEOPCorFeClO₄ (**96**). Für den Eisen-Komplex sind ausschließlich Banden angegeben, die separiert von anderen Molekülschwingungen auftreten. vs = sehr stark, s = stark, b = verbreitert, sh = Schulter, sp = scharf.

NH ₄ ClO ₄	NaClO ₄ · H ₂ O	KClO ₄	Mg(ClO ₄) ₂	OEOPCorFeClO ₄
1060 (vs)	-	1075 (s)	1060 (vs)	1015 (vs)
1135 (s sh)	1100 (vs b)	1140 (s sh)	1130 (vs)	1146 (vs)
1420 (s)	1630 (s sp)	-	1625 (s sp)	1463 (s sh)
3330 (s sp)	3570 (s sp)	-	3540 (s)	-

Aufgrund der Überlagerung mit weiteren Schwingungsbanden des Moleküls ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Die in der Tabelle angegebenen Banden sind jedoch sehr intensiv und treten in den analogen Halogenido-Komplexen nicht auf. Die gute Übereinstimmung mit den Literaturspektren bestätigt die Gegenwart von Perchlorat in dem Komplex. Zusätzlich kann die Abwesenheit der charakteristischen Fe-Cl-Schwingung bei 290 cm⁻¹ als indirekter Beleg für Substitution des Axialliganden durch Perchlorat gewertet werden.

Das elektronische Spektrum der Verbindung zeigt eine ähnliche Phänomenologie wie die der entsprechenden Halogenkomplexe, unterscheidet sich jedoch besonders in zwei Merkmalen. Während die Energie der Soret-Bande sowie von drei der vier Q-Banden praktisch konstant bleibt, verschiebt sich eine Q-Bande bathochrom. Diese Rotverschiebung zeigt, dass die Energiedifferenzen zwischen den am Übergang beteiligten HOMOs und LUMOs geringfügig abnehmen müssen. Zudem verändern sich die Intensitätsverhältnisse von Q- zu Soret-Bande sowie untereinander (Abbildung 173).

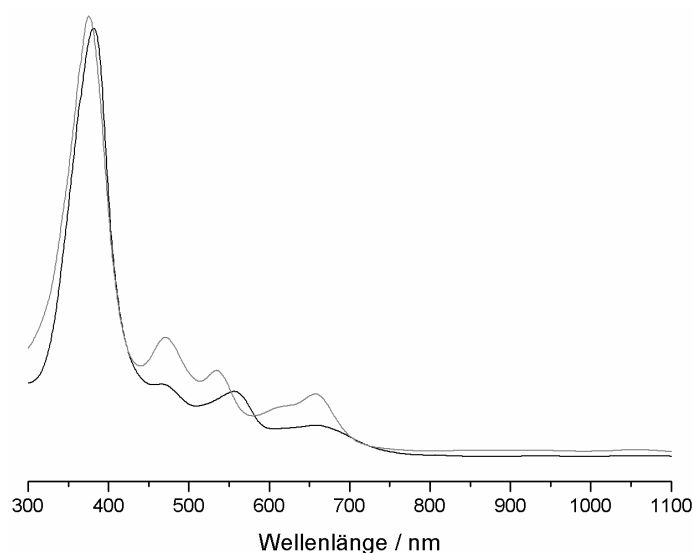


Abbildung 173: UV-Vis-Spektrum von OEOPCorFeClO₄ (**96**, schwarze Linie) und OEOPCorFeCl (**65**, graue Linie) im Vergleich (CH₂Cl₂, RT).

Die deutliche Veränderung der relativen Intensitäten, die praktisch durchweg zu Lasten der Q-Banden geht, weist auf eine Annäherung der Energieunterschiede zwischen den HOMO- und den LUMO-Orbitalen hin. So kann man nach dem Perimetermodell^[122] das Intensitätsverhältnis zwischen den Q- und den Soret-Übergängen anhand der energetischen Abstände von HOMO und LUMO-Orbitalen untereinander abschätzen. Die relative Intensität der Q-Banden verhält sich dabei proportional zu $(\Delta\text{HOMO}-\Delta\text{LUMO})(\Delta\text{HOMO}+\Delta\text{LUMO})$. Da der Entartungsgrad verschiedener Orbitale zumeist mit steigender Symmetrie der entsprechenden Verbindung zunimmt, kann auch dieser spektroskopische Befund als vorsichtiger Hinweis auf eine Erhöhung der Molekülsymmetrie gewertet werden. Dies konnte bereits anhand der ¹H-NMR-Spektren gezeigt werden. Die Tatsache, dass es sich bei der UV-Vis-Spektroskopie um eine schnellere Methode handelt, schließt eine scheinbare Symmetrienerhöhung aufgrund eines schnellen Liganden-Austauschs aus und untermauert damit die angenommene Molekülstruktur in Lösung in Form eines Ionenpaares.

Für die Untersuchung der Molekülstruktur im Festkörper wurden von der Substanz durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung der Verbindung **96** in Dichlormethan Einkristalle gezüchtet und diese kristallographisch untersucht. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Koordinationssphäre des Eisenatoms lässt sich als tetragonale Pyramide beschreiben, an deren Spitze das tetraedrische Perchloration gebunden ist (Abbildung 174b).

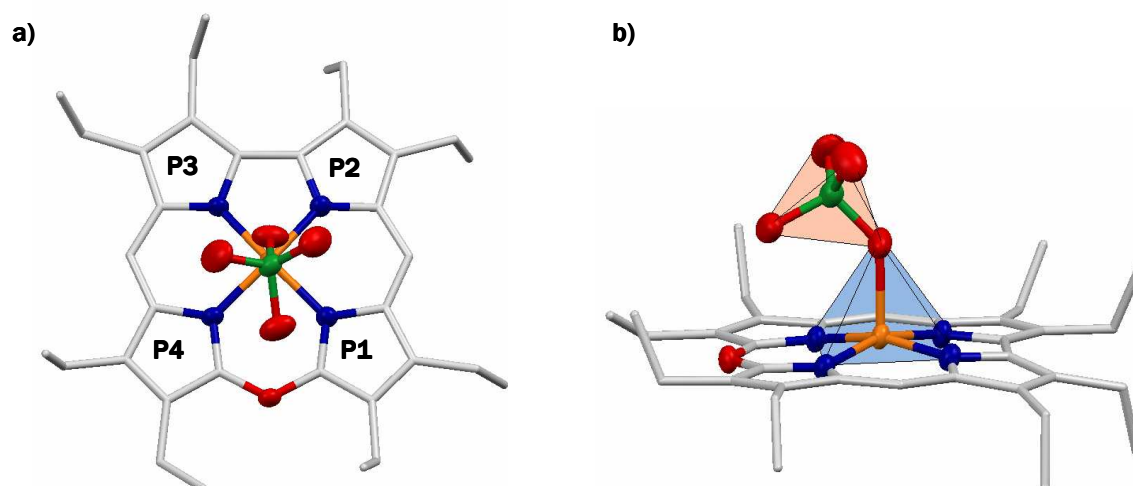


Abbildung 174: Molekülstruktur von OEOPorFeClO₄ (**96**) in verschiedenen Ansichten. Die Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte.

Der Axialligand ist über ein Sauerstoffatom an das Metallzentrum gebunden und in Richtung des Sauerstoffatoms des Ringgerüsts verkippt. Diese Ausrichtung des Axialliganden ist vermutlich dafür verantwortlich, dass der Komplex nicht fehlgeordnet, wie dies bei den analogen Halogen-Verbindungen der Fall ist (siehe Kapitel 2.3.2). Lediglich das Perchloration besetzt zwei minimal gegeneinander verschobene Positionen.

Das Oxacorrolgerüst ist auch in dieser Verbindung leicht verzerrt, wobei der zweite Pyrrrolring P2 am weitesten aus der mittleren Ligandenebene herausgedreht ist. Abbildung 175a zeigt die Abstände der einzelnen Atome zu der mittleren Oxacorrolebene.

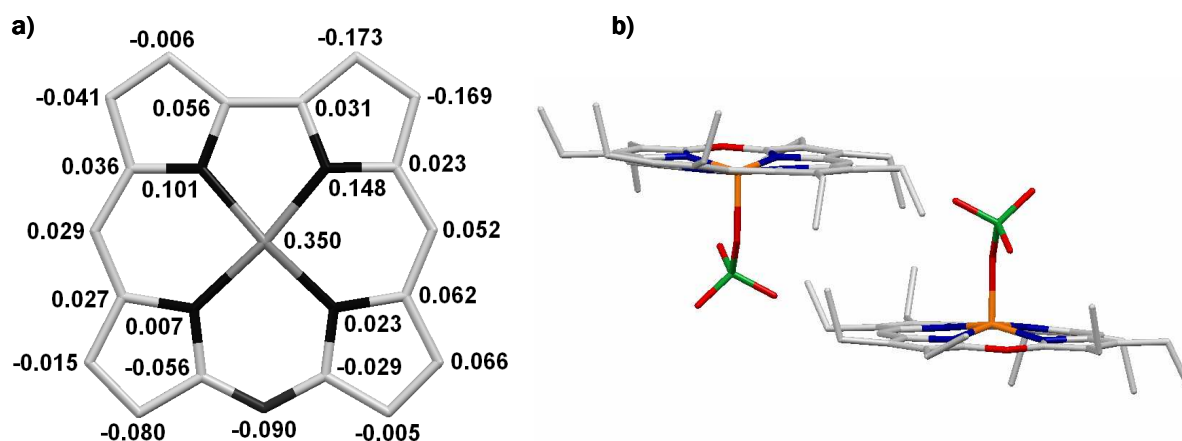


Abbildung 175: a) Abstände der Gerüst-atome von der mittleren Oxacorrolebene, b) relative Anordnung der OEOPorFeClO₄-Moleküle zueinander in der dimeren Einheit.

Die Verzerrung des Oxacorrol-Liganden lässt sich am besten als Mischung aus *doming* und *ruffling* beschreiben.* Die direkt miteinander verknüpften Pyrrrolringe sind beide derart aus der

* Für eine Definition der unterschiedlichen Verzerrungen porphyrinoider Liganden siehe [96].

Ebene herausgedreht, dass die Stickstoffatome oberhalb, die β -Kohlenstoffatome deutlich unterhalb der mittleren Oxacorrolebene zu liegen kommen. Dies entspricht der Anordnung in einem porphyrinoiden Liganden mit *doming*. Die beiden Sauerstoff-gebundenen Pyrrolringe sind um die jeweilige Stickstoff-Eisen-Bindungsachse in Richtung des Sauerstoff-Brückenatoms gedreht, sodass das Sauerstoffatom deutlich unterhalb der mittleren Ebene zu liegen kommt. Eine solche Anordnung wird in der Literatur allgemein als *ruffled* bezeichnet.^[96] Die Metall-Stickstoff-Bindungslängen liegen mit 1.888, 1.855, 1.858 und 1.888 Å im gleichen Bereich wie bei den analogen Halogenido-Komplexen. Auffallend ist jedoch die Zentrierung des Eisenatoms in der Kavität, was an dem geringen Unterschied der Fe-N-Bindungsabstände untereinander zum Ausdruck kommt. Der Abstand des Eisenatoms von der mittleren Oxacorrolebene ist mit 0.350 Å deutlich kleiner als bei allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Oxacorrol-Komplexen. Demgegenüber ist die Eisen-Sauerstoff-Bindung in Relation zu der Größe des gebundenen Ligandenatoms mit 2.026 Å sehr lang. Diese beiden Befunde weisen darauf hin, dass auch im Festkörper die Bindung zwischen Eisenatom und Axialligand relativ schwach ist und stehen in Einklang mit der Beobachtung, dass in Lösung eine Dissoziation dieser Bindung stattfindet.

Im Kristallverband lagern sich jeweils zwei Moleküle zu Dimer-Einheiten zusammen, die antiparallel zueinander angeordnet sind (Abbildung 175). Diese Einheiten ordnen sich in Schichten an, in denen jedes Molekül der einen Ausrichtung von drei antiparallel orientierten Molekülen umgeben ist (Abbildung 176a).

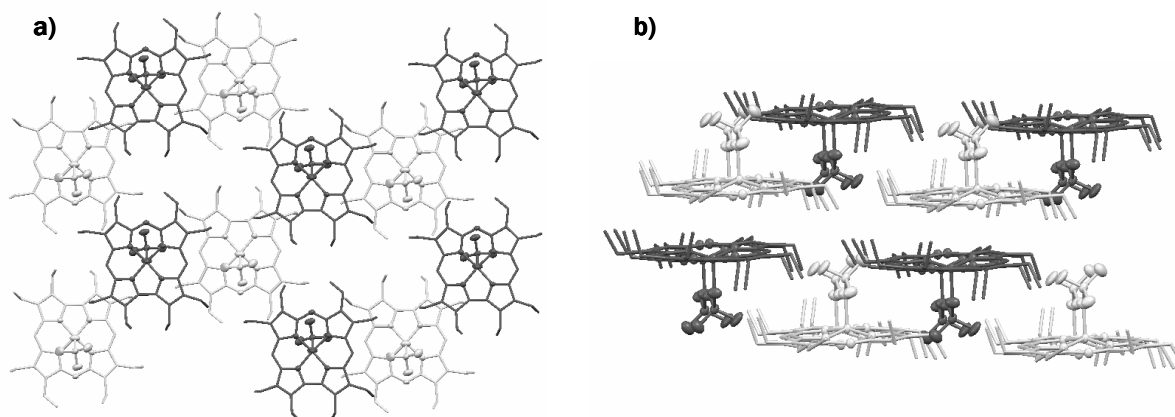


Abbildung 176: Packung der Verbindung OEOPCorFeClO₄ (**96**) im Kristall. Moleküle gleicher Orientierung sind in einer Farbe dargestellt. a) Aufsicht auf die Schichten, b) Seitenansicht.

Im dreidimensionalen Kristallverband lagern sich diese Schichten wiederum so zusammen, dass die Moleküle der einen Schicht cofacial zu den darüberliegenden Molekülen der nächsten Schicht zu liegen kommen. Gleichgerichtete Moleküle unterschiedlicher Schichten stehen dabei auf Lücke zueinander (Abbildung 176b).

Anhand der kristallographischen Untersuchung kann somit die postulierte Zusammensetzung der Verbindung **96** bestätigt werden. Im Festkörper ist das Perchloration fest an das Metallzentrum gebunden, wohingegen die Verbindung in Lösung in Form eines Ionenpaares

vorliegt, wie anhand unterschiedlicher spektroskopischer Methoden gezeigt werden konnte. Um auch für diese Verbindungsklasse der schwach koordinierenden Anionen-Komplexe den Einfluss des Metalls auf die Eigenschaften der jeweiligen Verbindung zu untersuchen, wurden von Mangan ebenfalls zwei Vertreter dieser Substanzklasse synthetisiert.

2.4.8 OEOMnClO₄

Darstellung

Die gezielte Darstellung der Substanz **57** erfolgt nach dem gleichen Protokoll wie die Synthese des entsprechenden Eisenkomplexes **96**, d.h. durch Umsetzung der OEOMnCl-Verbindung (**60**) mit angesäuerter Silberperchlorat-Lösung. Bei dieser Reaktionsführung ist die Ausbeute quantitativ.

Spektroskopische Charakterisierung

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **57** (Abbildung 177) zeigt große Ähnlichkeiten zu dem Spektrum des entsprechenden Eisen-Komplexes.

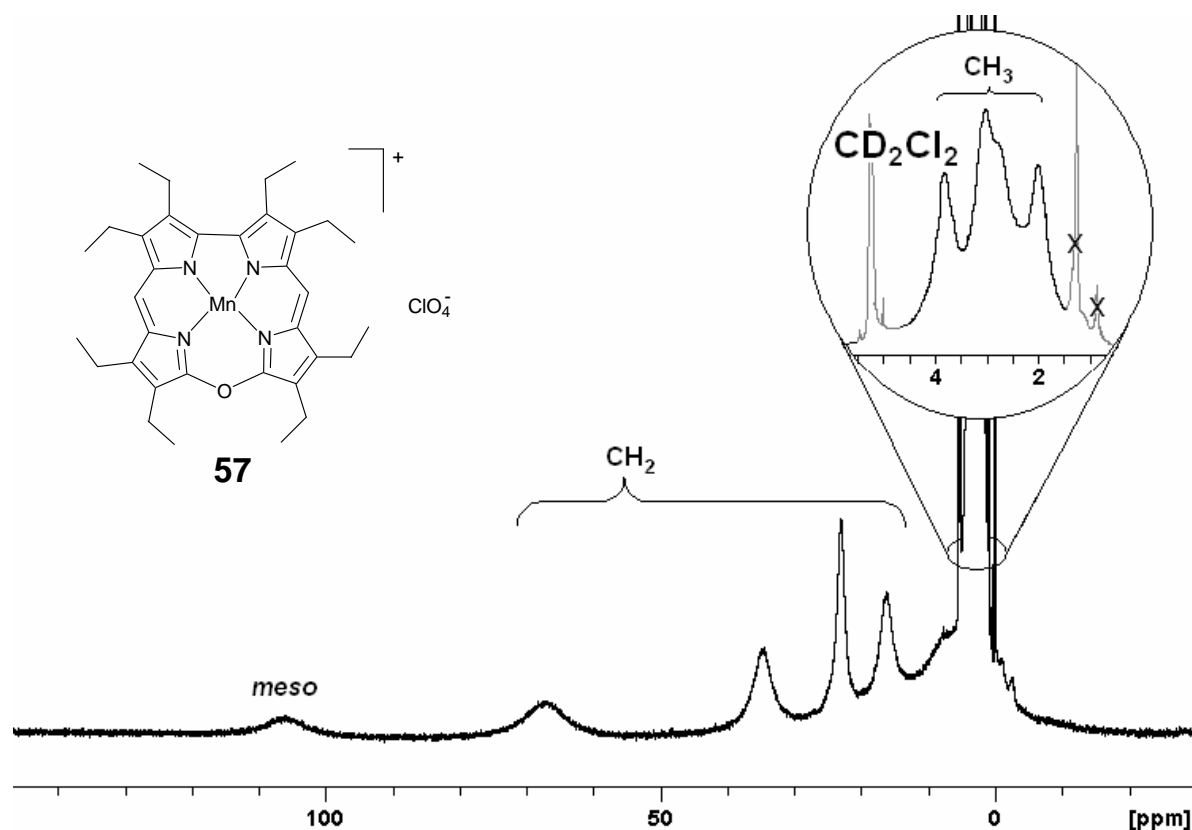


Abbildung 177: ¹H-NMR-Spektrum von OEOMnClO₄ (**57**, CD₂Cl₂, 400 MHz, RT). Im Ausschnitt ist der Bereich von 1 bis 6 ppm vergrößert dargestellt. Verunreinigungen sind mit X markiert.

So findet man auch für die Mangan-Spezies lediglich fünf Signale im Bereich von 10 bis 110 ppm. Diese sind jedoch sehr viel stärker verbreitert als die entsprechenden Signale des Eisen-Komplexes **96**. Ursache dafür ist die bereits in Kapitel 2.1.1 diskutierte Relaxationszeit T₁,

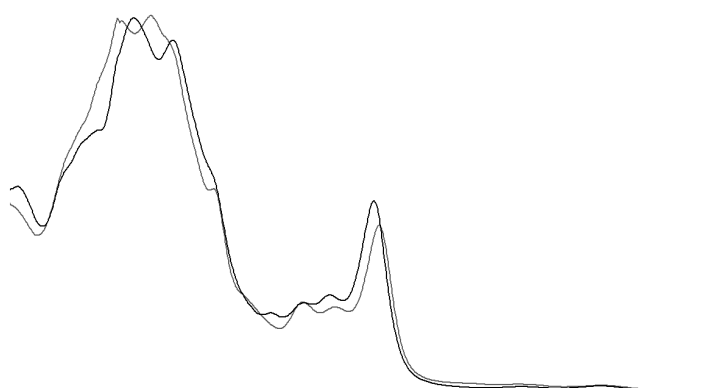
die im Falle der Mangan-Verbindung **57** noch kürzer ist als für den analogen Eisen-Komplex **96**. Die geringe Anzahl an Signalen weist darauf hin, dass es sich auch in diesem Fall um einen in Lösung vollständig dissoziierten Komplex handelt. Dies steht in Einklang mit der Literatur, die für den analogen TPPMnClO₄-Komplex ebenfalls eine vollständige Dissoziation in Lösung beschreibt.^[123]

Durch die Separation des Axialliganden werden die beiden Halbräume ober- und unterhalb der Oxacorrolebene identisch und die in der fünfach koordinierten Verbindung diastereotopen Protonen ununterscheidbar. Die vier unterschiedlichen Ethylgruppen erzeugen aufgrund der höheren Symmetrie der Verbindung nur noch vier stark tieffeldverschobene Signale und vier weitere im Bereich von 0 bis 10 ppm. Anhand der Linienbreite kann das Signal bei 106 ppm den *meso*-Protonen zugeordnet werden.

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt für den OEOMnClO₄-Komplex (**96**) gezeigt wurde, eignet sich die IR-Spektroskopie sehr gut, um die Gegenwart des Perchlorats in dem Komplex nachzuweisen. Aus diesem Grund wurden von der Mangan-Verbindung **57** ebenfalls IR-Spektren im Bereich von 400-4000 cm⁻¹ sowie von 100-500 cm⁻¹ aufgenommen.

Das Spektrum im Bereich von 100-500 cm⁻¹ weist keine signifikanten Banden auf und belegt damit die Substitution des Chlorido-Liganden. Zwischen 400 und 4000 cm⁻¹ tauchen mehrere intensive Banden auf, die die Anwesenheit von Perchlorat belegen. So kann für die Schwingungsbanden bei 627 (s), 1090 (vs), 1145 (vs), 1402 (m) und 1631 (s) cm⁻¹ durch Vergleich mit der Literatur und dem in dieser Arbeit beschriebenen OEOMnClO₄-Komplex (**96**) eine Beteiligung des Perchlorat-Liganden angenommen werden.

Das elektronische Spektrum weist die gleichen Veränderungen auf, wie sie bereits für den entsprechenden Eisen-Komplex beschrieben wurden. So verlieren auch in diesem Fall die Q-Banden geringfügig an Intensität gegenüber der Soret-Bande. Lediglich die Bande bei 560 nm bleibt konstant. Die gleiche Bande tritt auch im Spektrum des analogen Eisen-Komplexes auf und bleibt ebenfalls von der Substitution des Axialliganden unbeeinflusst. Es liegt somit nahe, dass es sich dabei um eine Schwingungsbande handelt, an der das Oxacorrol-Ringerüst beteiligt ist.



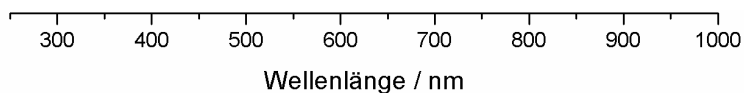


Abbildung 178: Elektronisches Spektrum von OEOMnClO₄ (**57**,—) im Vergleich zum Edukt OEOMnCl (**60**,—).

Die relativen Intensitätsänderungen können auch in diesem Fall auf eine Annäherung der HOMO- und LUMO-Energieunterschiede zurückgeführt werden, was wiederum in Einklang mit einer Symmetrieerhöhung des Gesamtsystems steht. Die Veränderungen im Bereich der Soret-Banden sind für die Mangan-Verbindung **60** deutlich größer als für den analogen Eisen-Komplex **96**. Dies entspricht den Erwartungen für die elektronischen Spektren porphyrinoider Mangan(III)-Komplexe, die sehr stark von Konfigurationswechselwirkungen zwischen Soret- und charge transfer-Übergängen beeinflusst werden (siehe Kapitel 2.3.1). Durch die indirekte Beteiligung des Metalls an diesen Übergängen hat eine Substitution des Axialliganden einen größeren Einfluss auf die Soret-Bande als im Fall des analogen Eisen-Komplexes **96**.

Die große strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen **57** und **96** kann durch kristallographische Untersuchungen nachgewiesen werden. Der Komplex **57** kristallisiert wie die Eisen-Verbindung **96** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Substanzen können als isomorph bezeichnet werden, da sie nicht nur die gleiche Raumgruppe aufweisen, sondern zudem im Kristall in identischer Weise packen. Abbildung 179 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung ohne Fehlordnung (a) sowie das fehlgeordnete Perchloration (b). Wie in allen anderen Oxacorrol-Komplexen ist das Zentralmetall auch in dieser Verbindung tetragonal pyramidal von den Liganden umgeben. Die Stickstoffatome spannen die nahezu quadratische Ebene auf, aus der das Manganatom um 0.361 Å herausgehoben ist. In axialer Position befindet sich der Perchlorat-Ligand, der wie im analogen Eisen-Komplex **96** über ein Sauerstoffatom an das Metallzentrum koordiniert. Das zweite dem Oxacorrol-Liganden zugewandte Sauerstoffatom ist auch in dieser Verbindung in Richtung der Oxido-Brücke ausgerichtet.

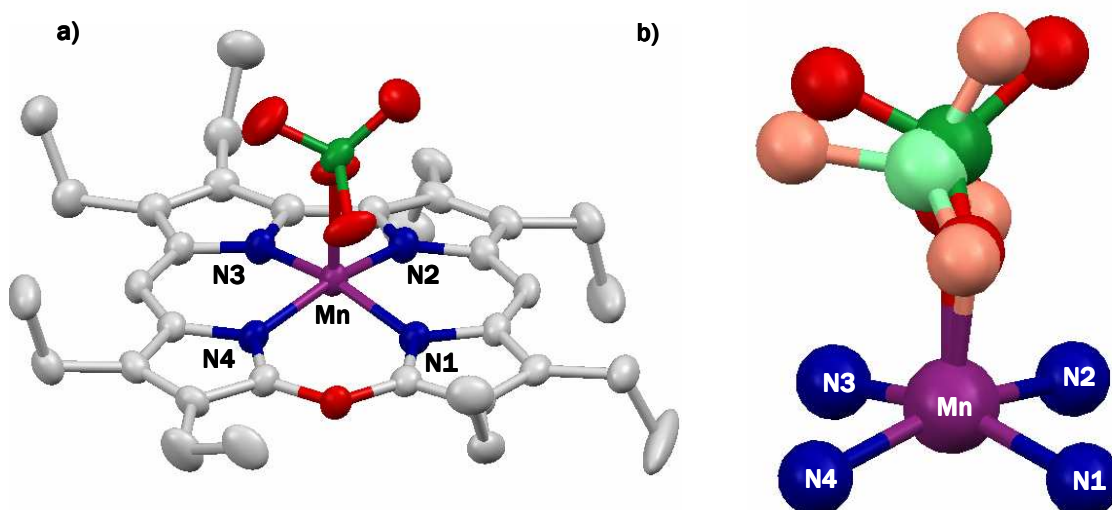
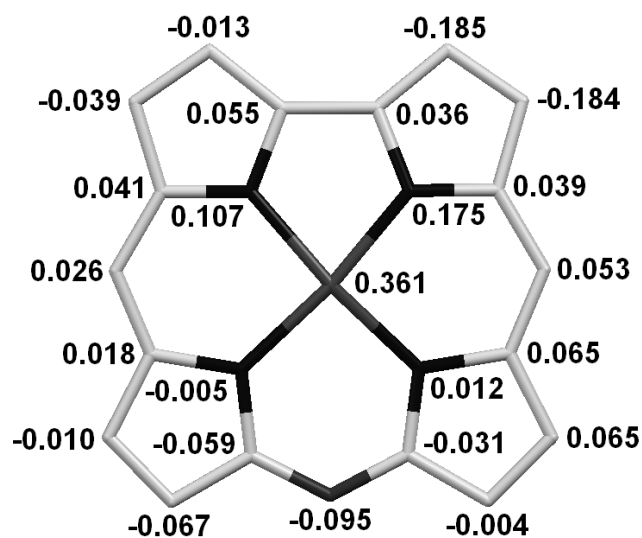


Abbildung 179: a) Molekülstruktur von OEOMnClO₄ (57, die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte) und b) Fehlordnung des Perchloratanions.

Die bereits im vorhergehenden Abschnitt für den OEOMnClO₄-Komplex (96) angesprochene Fehlordnung des Perchlorations tritt hier in identischer Form auf. Wie in Abbildung 179b gezeigt, unterscheidet sich die Lage der beiden auf das Oxacorrolgerüst gerichteten Sauerstoffatome in den fehlgeordneten Positionen nur minimal, wohingegen das Chlor- und die beiden anderen Sauerstoffatome leicht verkippt sind. Die Tatsache, dass auch diese Verbindung keine Fehlordnung des Oxacorrol-Grundgerüsts aufweist, untermauert die Vermutung, dass diese aufgrund der Vorzugsrichtung des sterisch anspruchsvollen Liganden verhindert wird.

Das makrozyklische Ligandengerüst weicht wie in allen bisher besprochenen Verbindungen von der Planarität ab. In Abbildung 180 sind die Abstände der Ring-Atome von der mittleren Ligandenebene sowie einige ausgewählte Bindungslängen gezeigt.



ausgewählte Bindungslängen / Å	
Mn-N1	1.917
Mn-N2	1.897
Mn-N3	1.899
Mn-N4	1.920
Mn-E _N	0.292
Mn-O _{ax}	2.180

Abbildung 180: Abstände der Atome des Grundgerüsts von der mittleren Oxacorrolebene und ausgewählte Bindungslängen von OEOMnClO₄ (57).

Phänomenologisch weist der Oxacorrol-Ligand im Mangan-Komplex **57** die gleiche Verzerrung auf wie in der analogen Eisenverbindung. Die direkt verknüpften Pyrrolringe sind jedoch etwas weiter aus der Ebene herausgedreht, wohingegen die sauerstoffverbrückten Pyrrol-Einheiten ein ähnlich starkes *ruffling* zeigen. Auffallend sind zudem die leicht verlängerten Metall-Stickstoff-Bindungsabstände sowie das etwas stärkere *doming* des Manganzentrums. Gleichzeitig ist die Metall-Sauerstoffbindung um 0.15 Å verlängert. Diese Befunde sind vermutlich auf das Zusammenspiel mehrerer Effekte wie geringere effektive Kernladung und verringerte Stabilität der Metall-Sauerstoff-Bindung zurückzuführen. Zudem erklären sie die leichte Dissoziation der Verbindung in Lösung, welche zu Beginn des Abschnitts anhand des ¹H-NMR-Spektrums bereits gezeigt werden konnte.

Aufgrund der Isomorphie zu der Struktur des entsprechenden Eisen-Komplexes **96** sei für die Beschreibung der Kristallpackung auf den vorangehenden Abschnitt verwiesen. Der dort beschriebene Aufbau des Kristalls lässt sich vollständig auf die Mangan-Verbindung **57** übertragen.

2.4.9 OEOMnNO₃

Darstellung

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 angesprochen, erhält man bei der oxidativen Zyklisierung des OEODPMnCl-Komplexes (**19**) als Hauptprodukt zunächst den Nitrato-Komplex **58** von OEOMn(III). Aufgrund der relativ schwachen Bindung des Axialliganden dient diese Verbindung ebenso wie der im vorhergehenden Absatz beschriebene Perchlorato-Komplex (**57**) als Ausgangsprodukt für die Synthese der Halogenido-Oxacorrol-Komplexe. Die Substanz wurde als weiterer Vertreter der Komplexe mit schwach koordinierenden Anionen ebenfalls mit unterschiedlichen spektroskopischen Methoden analysiert, deren Ergebnisse hier kurz dargestellt werden sollen.

Spektroskopische Charakterisierung

Das ¹H-NMR-Spektrum von OEOMnNO₃ (**58**) erinnert phänomenologisch an die Spektren der Halogenido-Derivate (Kapitel 2.3.1). Im Bereich von 10-110 ppm befinden sich neun Signale unterschiedlicher Linienbreite, von denen zwei einander überlagern. Die größte Linienbreite weist erneut das am stärksten tieffeldverschobene Signal bei 104 ppm auf, welches in Analogie zu den Halogenido-Komplexen den *meso*-Protonen zugeordnet werden kann. Im Bereich von 1-5 ppm sind drei Signale zu sehen, welche eine relative Intensität von 12:6:6 aufweisen und von den Methylgruppen des Oxacorrol-Liganden erzeugt werden.

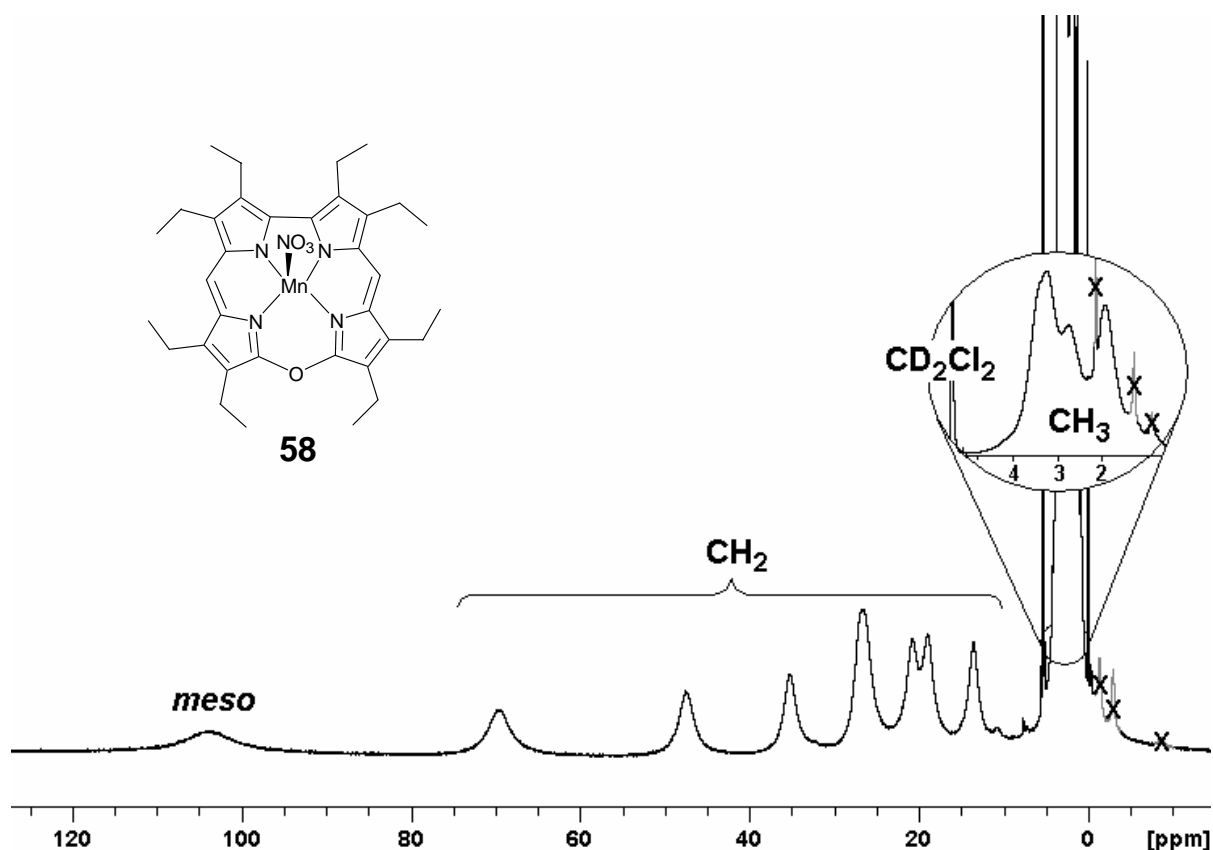


Abbildung 181: ¹H-NMR-Spektrum von OEOMnNO₃ (**58**, CD₂Cl₂, 400 MHz, RT). Verunreinigungen sind grau unterlegt und mit X markiert.

Die Anzahl der Signale weist daraufhin, dass es sich auch hier um eine fünffach koordinierte Verbindung mit paarweise diastereotopen Protonen handelt. Im Gegensatz zu dem im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Perchlorato-Komplex **57** scheint diese Verbindung in Lösung bei Raumtemperatur demnach nicht zu dissoziieren.

Im elektronischen Spektrum der Substanz **58** erkennt man geringe Unterschiede zum Spektrum des Perchlorato-Komplexes **57**. So verschieben sich die Q-Banden hypsochrom und gewinnen gleichzeitig an Intensität gegenüber den Soret-Banden. Letztere erscheinen leicht rotverschoben. Die Veränderung beruhen vornehmlich darauf, dass sich das Zentralmetall bei einer vierfachen Koordination, wie sie im dissoziierten OEOMnFeClO₄-Komplex (**57**) vorliegt, in der Oxacorrolebene befindet. Die Wechselwirkung zwischen den d_π-Orbitalen des Mangans und den Grenzorbitalen des Makrozyklus ist in einer solchen Verbindung maximal. Bei dem hier untersuchten Nitrato-Komplex **58** ist das Manganatom jedoch auch in Lösung fünffach koordiniert, was zu einem *doming* des Metallzentrums führt. Dadurch verändern sich auch die Metall-Oxacorrol-Wechselwirkungen und somit die relativen Energien der für die Übergänge verantwortlichen π und π*-Orbitale des Makrozyklus. Im vergrößerten Ausschnitt des Spektrums erkennt man zudem, dass die sehr schwachen Banden bei 784 und 872 nm keiner Veränderung unterliegen. Sie sind deshalb vermutlich nicht auf LMCT-Übergänge zurückzuführen, da diese

normalerweise empfindlicher auf Veränderungen der Koordinationssphäre des Metalls reagieren.

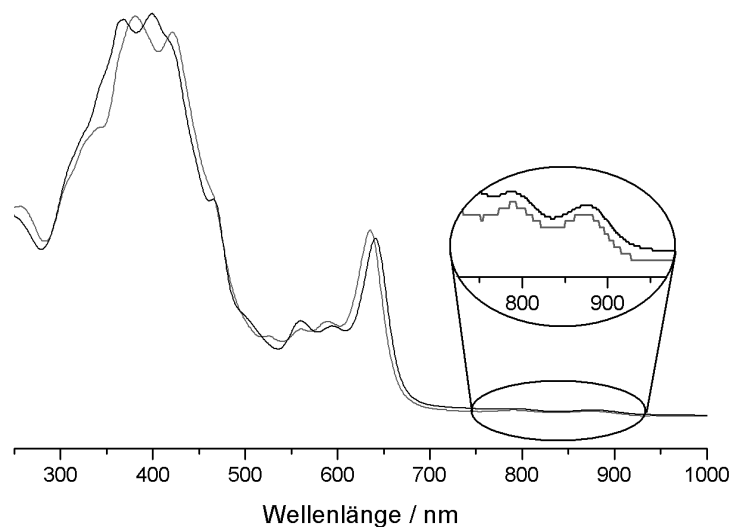


Abbildung 182: UV-Vis-Spektren von OEOMnNO₃ (**58**,—) und OEOMnClO₄ (**57**,---) im Vergleich (CH₂Cl₂, RT).

Die massenspektrometrischen Untersuchungen können die Koordination des Nitrato-Liganden nicht belegen, da auch bei Verwendung unterschiedlicher Ionisationsmethoden ausschließlich das [OEOMn]⁺-Fragment detektiert werden kann. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da selbst für die stärker gebundenen Halogenido-Derivate nur in einem Fall die Masse des Gesamtmoleküls nachgewiesen werden konnte.

Die Koordination des Nitrats kann jedoch anhand von IR-Spektren gezeigt werden (Abbildung 183).

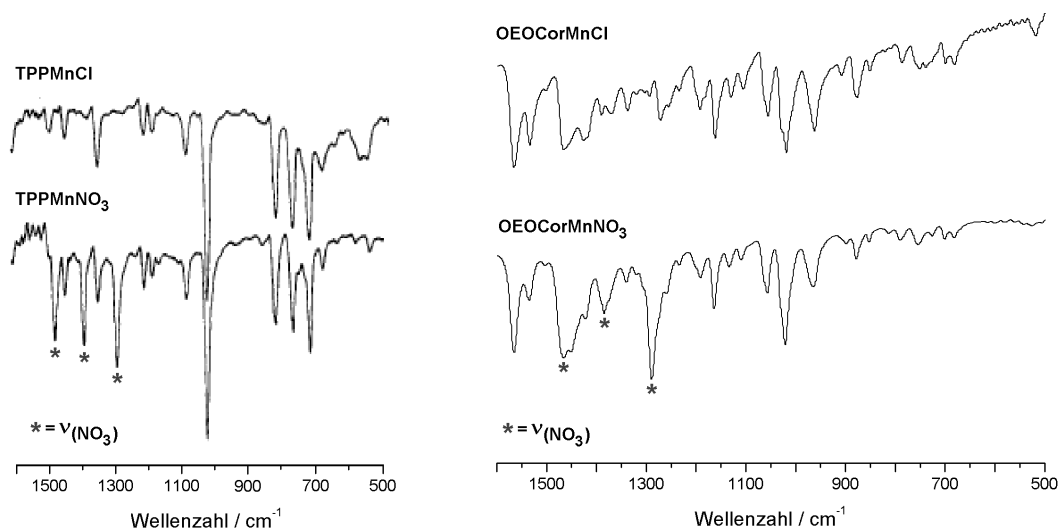


Abbildung 183: Infrarot-Spektren (KBr) von TPPMnCl, TPPMnNO₃, OEOMnCl (**60**) und OEOMnNO₃ (**58**). Die Valenzschwingungen des Nitrats sind mit * gekennzeichnet. TPP = Tetraphenylporphyrin-Dianion.

Zudem ist eine Untersuchung des Bindungsmodus möglich, der prinzipiell η^2 (wie im Fall von OEPCoNO₃^[124]), η^1 (z.B. TPPMnNO₃^[125]) oder dazwischen (TPPFeNO₃^[119]) sein kann. Durch den Vergleich mit dem Literatur-Spektrum von TPPMnNO₃ kann eindeutig gezeigt werden, dass das Nitration auch in dieser Verbindung als monodentater Ligand wirkt. So stimmen die charakteristischen Schwingungsbanden des η^1 -gebundenen Nitrats in TPPMnNO₃ bis auf wenige Wellenzahlen mit den für OEOMnNO₃ (**58**) gefundenen Banden überein. Den endgültigen Beweis für den postulierten Koordinationsmodus liefert schließlich die Röntgenstrukturanalyse. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung der Verbindung **58** in Dichlormethan konnten Einkristalle erhalten werden, die kristallographisch untersucht wurden. Die Verfeinerung liefert für die Kristallstruktur die triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Axialligand ist über ein Sauerstoffatom an das Manganzentrum gebunden und gegenüber der Ligandenebene verkippt, was sich darin äußert, dass die Mangan-Sauerstoff-Bindung zur Normalen der mittleren Stickstoffebene einen Winkel von 6.05° bildet (Abbildung 184a). Der Axialligand weist dabei in Richtung der *meso*-Kohlenstoffatome. Die Umgebung des Manganzentrums lässt sich als verzerrt quadratisch pyramidal beschreiben. In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle, die mit den Axialliganden aufeinander zuweisen (Abbildung 184b).

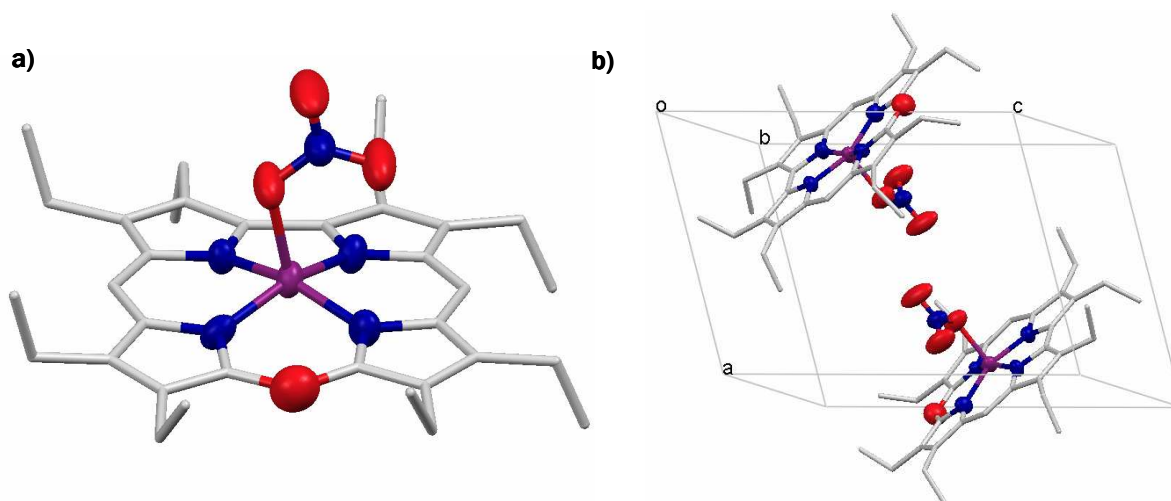


Abbildung 184: a) Molekülstruktur von OEOMnNO₃ (**58**), b) Elementarzelle. Die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Ähnlich wie in dem zuvor beschriebenen Perchlorato-Komplex **57** ist der makrozyklische Ligand auch in dieser Verbindung stark verzerrt. Diese Abweichung von der Planarität wird besonders deutlich, wenn man durch die Atome des Ligandengerüsts eine Ebene legt (Abbildung 185)

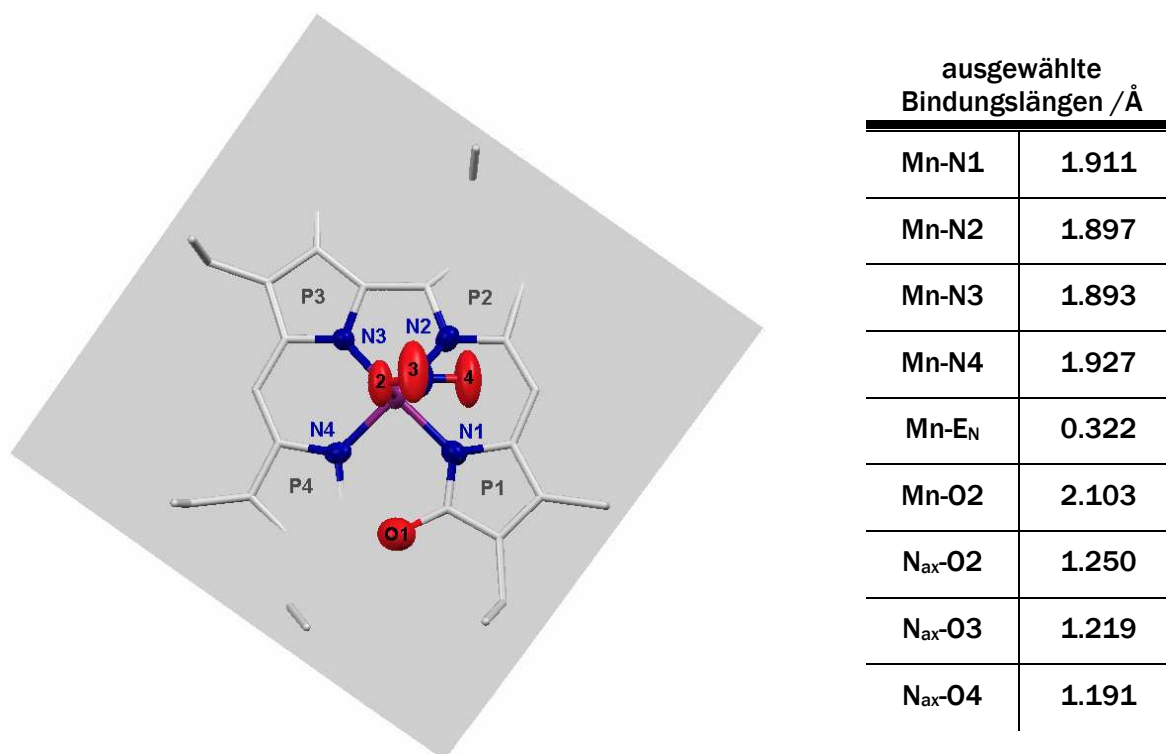


Abbildung 185: Blick auf die mittlere Ebene des Oxacorrol-Liganden in **58**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen (Ellipsoide mit 50% der Elektronendichte). E_N = mittlere Ebene der Stickstoffatome des Makrozyklus, N_{ax} = Stickstoffatom des Nitrat-Liganden.

Die größten Abstände von dieser Ebene weisen dabei die β -Kohlenstoffatome von Pyrrolring P2 (0.167 und 0.097 Å), die dem Brückensauerstoff O1 benachbarten α - und β -Kohlenstoff-atome aus Pyrrolring P4 (jeweils 0.115 Å) sowie das *meso*-Kohlenstoffatom auf, welches die Pyrrolringe P3 und P4 miteinander verknüpft (0.113 Å). Das Manganatom ist um 0.369 Å aus der Oxacorrolebene bzw. um 0.322 Å aus der mittleren Ebene der pyrrolischen Stickstoff-atome herausgehoben. Das *doming* liegt somit erwartungsgemäß zwischen denen des Perchlorato-Komplexes **57** und den analogen Halogenido-Verbindungen (siehe Kapitel 2.1.1).

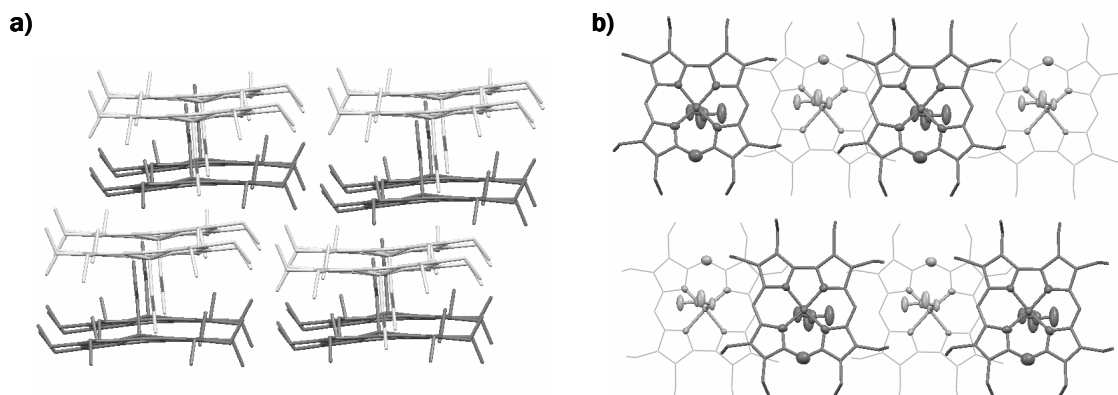


Abbildung 186: Kristallpackung von OEOMnNO₃ (**58**). Moleküle der gleichen Orientierung sind in einer Farbe dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen.

Im Kristallverband lagern sich die Moleküle zu Strängen zusammen, in denen die Axial-liganden abwechselnd in entgegengesetzte Richtung weisen (Abbildung 186a). Die Nitrato-Liganden sind dabei parallel zueinander entlang des Strangs ausgerichtet. Die Einzelstränge kommen versetzt nebeneinander zu liegen und bilden so Doppelschichten aus, in deren Innerem sich die Axialliganden befinden (Abbildung 186b). Durch Stapeln der Doppelschichten ergibt sich der dreidimensionale Aufbau im Kristall. Die Schichtenfolge ist dabei in erster Näherung mit einer ABAB-Abfolge zu beschreiben (Abbildung 187).

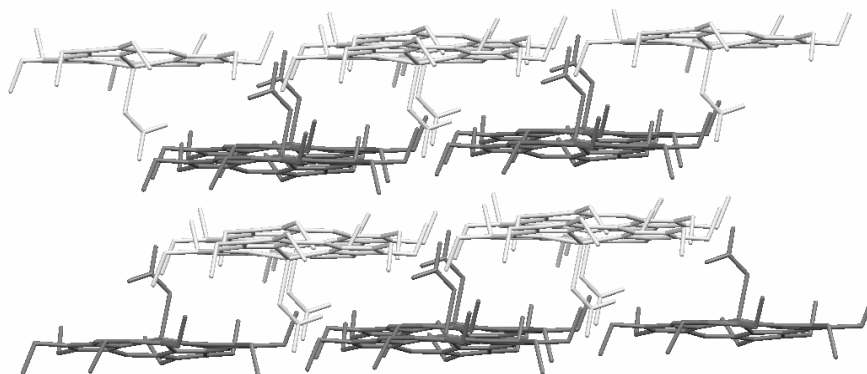


Abbildung 187: Anordnung der OEOMnNO₃-Moleküle (**58**) im Kristallverband (ohne Wasserstoffatome). Moleküle gleicher Ausrichtung sind in einer Farbe dargestellt.

Die Kristallpackung entspricht damit der bereits für die analogen Halogenido-Komplexe gefundenen Anordnung und bestätigt die Ähnlichkeit der Verbindungen auch in Bezug auf die Festkörperstruktur.

2.4.10 OEOMnNO

Die Synthese verschiedener Nitrat-, Nitrit- und Nitrosyl-Komplexe wird in der Literatur vor allem deshalb verfolgt, weil man sich von systematischen Untersuchungen dieser Verbindungen Aufschlüsse über die enzymatisch katalysierte Nitrit-Reduktion erhofft.^[119,126] Von besonders großer biologischer Relevanz sind Eisenporphyrin-NO-Komplexe, die zudem an zahlreichen, zumeist regulativen Prozessen beteiligt sind.^[127] Hervorzuheben ist vor allem die Funktion von Stickstoffmonoxid als Neurotransmitter im zentralen Nervensystem sowie als kurzlebiger Botenstoff bei der Blutdruckregulation.^[128] Aus diesem Grund wurde versucht, die vorhandenen Eisen-Verbindungen gezielt zu den entsprechenden NO-Komplexen umzusetzen.

Darstellung

In einem ersten Ansatz wurde der offenkettige OEOPFeCl-Komplex **25** sowohl an Luft als auch unter striktem Sauerstoffausschluss mit Natriumnitrit umgesetzt. In beiden Fällen konnte in mäßigen Ausbeuten der Nitrosyl-Octaethyloxacorrolato-Eisen(III)-Komplex (**66**) isoliert werden. Da in keinem Fall das entsprechende offenkettige Derivat isoliert werden konnte und diese Reaktionsführung eine große Anzahl an Nebenreaktionen bedingt, wurde im Folgenden

versucht, den Komplex gezielt aus der Chlorido-Oxacorrolato-Eisen(III)-Vorstufe (**65**) zu gewinnen. Durch heftiges Rühren einer Lösung desselben in Dichlormethan mit einer wässrigen Natriumnitrit-Lösung kann das gewünschte Produkt **66** nach chromatographischer Reinigung mit einer Ausbeute von 73% erhalten werden. Erwähnenswert ist an dieser Stelle, dass die gleiche Verbindungen stets als Nebenprodukt bei der Oxidation des OEBDPFeCl-Komplexes **25** mit Silbernitrat auftaucht (siehe Kapitel 2.3.2). Dementsprechend konnten auch einige methylsubstituierte Derivate dieser Verbindung erhalten werden. Da sich die Substanzen in Bezug auf ihre Elektronenstruktur nur minimal voneinander unterscheiden, soll der Komplex HEDMOCorFeNO (**105**), welcher in etwas größeren Mengen erhalten wurde, an dieser Stelle mitbesprochen werden.

Spektroskopische Charakterisierung

Für die spektroskopische Charakterisierung wurde zunächst versucht, ein ^1H -NMR-Spektrum der octaethylsubstituierten Verbindung **66** aufzunehmen. Sämtliche Versuche scheiterten jedoch auch nach mehrfacher Umkristallisation und erneuter chromatographischer Reinigung. Nachdem eine stark paramagnetische Verunreinigung demnach als Ursache ausgeschlossen werden kann, ist die einzige Erklärung, dass die Substanz aufgrund einer extrem schnellen Relaxation so stark verbreiterte Signale erzeugt, dass diese *de facto* nicht detektierbar sind. Diese Problematik ist in der Literatur für Komplexe mit nicht-unschuldigem Liganden bekannt, in denen ein ungepaartes Elektron im π -System des Liganden lokalisiert ist.^[129] erinnert man sich an die in Kapitel 2.1.2 beschriebene genäherte Proportionalität der Linienbreite zu dem inversen Abstand sechster Ordnung des betrachteten Protons vom Zentrum der Spindichte, wird offensichtlich, dass in der Regel keine ^1H -NMR-Spektren von π -radikalischen Verbindungen aufgenommen werden können. Die Tatsache, dass die Aufnahme eines solchen Spektrums nicht möglich war, kann demnach als erster Hinweis darauf gewertet werden, dass es sich um eine solche Substanz handelt. Analoge Versuche, von den methylsubstituierten Spezies **105** ^1H -NMR-Spektren zu erhalten, scheiterten ebenfalls.

Das EPR-Spektrum der Verbindung **66** erweist sich als grundverschieden von den bisher in dieser Arbeit diskutierten Spektren. So findet man ein sehr scharfes Signal bei einem g-Wert von 2.0029 sowie ein weiteres Triplett, welches um einen g-Wert von 2.03 zentriert ist (Abbildung 188).

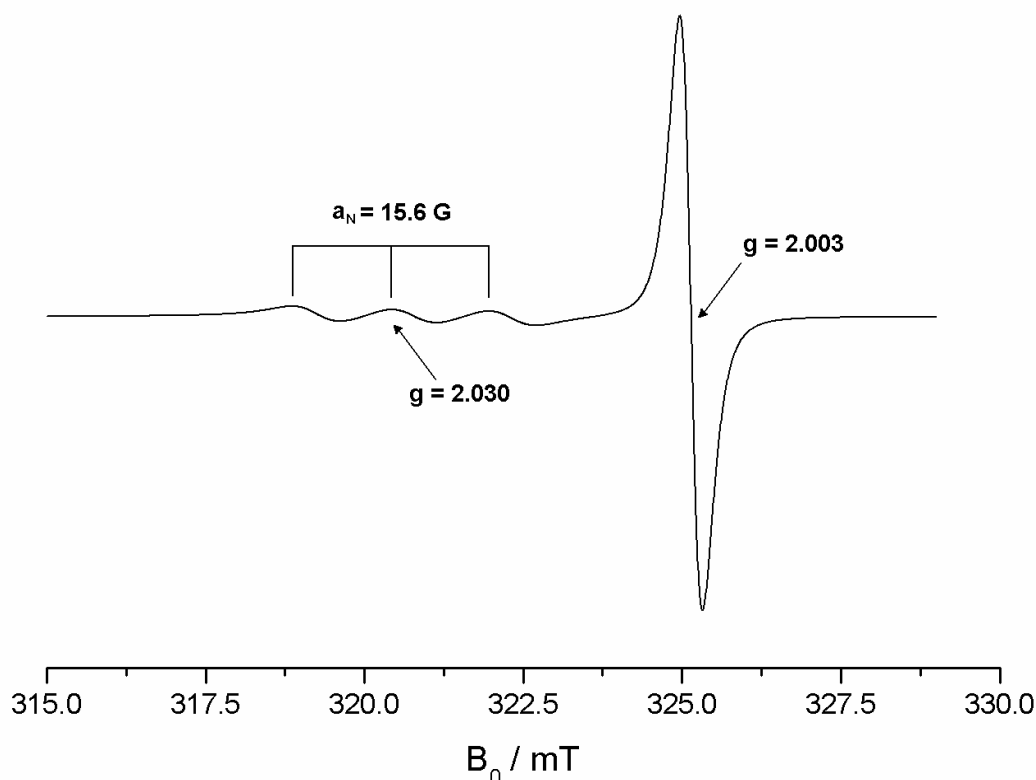


Abbildung 188: EPR-Spektrum der Verbindung OEOPCorFeNO (**66**) (9.1147 GHz, CH₂Cl₂, RT).

Diese beiden Charakteristika des ersten Signals, d.h. die geringe Linienbreite sowie der g -Wert, der nur geringfügig von dem des freien Elektrons ($g = 2.0023$) abweicht, zeigen, dass sich das ungepaarte Elektron nicht in der Nähe eines Schweratoms befinden kann. Für die beschriebene Verbindung deutet das auf einen Aufenthalt in einem π -Orbital des Oxacorrols hin. Das zweite Signal unterscheidet sich deutlich vom g -Wert des freien Elektrons und sollte demnach auf ein Elektron in größerer Nähe zu dem Eisenatom zurückzuführen sein. Die Differenz ist jedoch in diesem Fall zu gering, um einem Eisen-zentrierten Radikal zugeordnet zu werden. Zudem ist das Signal isotrop, wohingegen man für eine am Eisen zentrierte Spindichte in diesem System ein axialsymmetrisches oder rhombisches Signal erwarten würde. Die beobachtete Tripletstruktur lässt sich durch eine Hyperfeinkopplung mit einem Stickstoffkern ($I_N = 1$) erklären. So unterstützt auch die Kopplungskonstante von 15.6 G die Lokalisation an einem eisengebundenen Stickstoffatom.^[130] Aufgrund dieser Kopplungs-konstante kann zudem ausgeschlossen werden, dass es sich lediglich um freies NO[•] oder NO₂[•] handelt, welches während der Reaktion zumindest intermediär entsteht. So findet man in der Literatur Werte für diese Konstante von $a_N = 10.6$ G für freies NO[•] sowie $a_N = 23.8 - 27.0$ G für diverse R₂ NO₂[•]-Verbindungen.^[131]

Das zweite Signal kann demnach einer NO-radikalischen Form zugeordnet werden. Da dieses EPR-Spektrum wiederholt für die unterschiedlichen Reaktionsansätze gefunden werden konnte, ist davon auszugehen, dass beide Signale der gleichen Substanz in verschiedenen Zuständen zuzuordnen sind. Um auszuschließen, dass die unterschiedlichen g -Werte von Grundzustand und

einem thermisch popultierten angeregten Zustand herrühren, wurden auch temperaturabhängige Messungen durchgeführt, die diese Annahme bestätigen. Dabei kann aufgrund der geringen Linienbreite des Signals bei $g = 2.003$ nicht zu beliebig tiefen Temperaturen abgekühlt werden, da sonst Sättigungseffekte das Spektrum verfälschen.

Eine mögliche Erklärung für die erhaltenen Daten ist das Vorliegen einer valenztautomeren Verbindung, in deren einer tautomeren Form das ungepaarte Elektron in einem Oxacorrol- π -Orbital, in der anderen Form am NO lokalisiert ist (Abbildung 191).

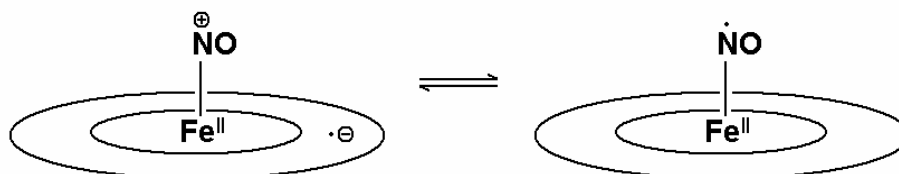


Abbildung 189: Schematische Darstellung möglicher Valenztautomere von OEOPCorFeNO (66).

Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der ^1H -NMR-Analyse, vorausgesetzt, dass die Tautomerie auf der NMR-Zeitskala so schnell verläuft, dass man ein über beide Tautomere gemitteltes Signal erhält. Die Substanz wäre dementsprechend als Eisen(II)-Komplex zu bezeichnen.

Eine weitere wichtige Methode zur Charakterisierung der Substanz ist die IR-Spektroskopie. Abhängig von der Gesamtelektronenzahl der FeNO-Einheit ist das π_{NO}^* -Orbital leer ($\{\text{FeNO}\}^6$), einfach ($\{\text{FeNO}\}^7$) oder zweifach ($\{\text{FeNO}\}^8$) besetzt.* Mit steigender Besetzung dieses antibindenden Orbitals nimmt automatisch die Bindungsordnung der N-O-Bindung ab, was sich in einer deutlichen Verringerung der Frequenz der N-O-Valenzschwingung äußert. Zudem weist NO ebenso wie CO oder die in Kapitel 2.2.2 diskutierten Pseudohalogenide als Ligand die Fähigkeit zur Ausbildung von Metall-Ligand-Rückbindung auf. Diese ist umso stärker, je niedriger die Besetzung des π_{NO}^* -Orbitals ist. Die Frequenz der Fe-NO-Valenzschwingung hängt also ebenfalls indirekt von der Besetzung des π_{NO}^* -Orbitals ab. Durch Vergleich mit Literaturspektren kann anhand dieser spezifischen Schwingungsbanden eine eindeutige Aussage über die Gesamtelektronenzahl der FeNO-Einheit gemacht werden. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass ein *trans*-ständiger sechster Axialligand ebenfalls einen großen Einfluss auf die genannten Schwingungen ausübt. Als Referenzen werden deshalb ausschließlich fünffach koordinierte Komplexe herangezogen. Tabelle 36 zeigt eine Übersicht über gemessene

* In der Literatur^[132] werden die Nitrosyl-Komplexe von Eisen-Porphyrinoiden anhand der Gesamtelektronenzahl der Fe-NO-Einheit in drei Klassen eingeteilt, die sogenannten $\{\text{FeNO}\}^6$ - $\{\text{FeNO}\}^7$ - und $\{\text{FeNO}\}^8$ - Systeme. Die hochgestellte Ziffer bezeichnet in dieser Schreibweise die Summe der Elektronen von Eisen-Atom und π^* -Orbital des Nitrosyl-Ligand und deutet bereits an, dass eine Trennung dieser beiden Einheiten in solchen Systemen nicht sinnvoll ist.

und berechnete Schwingungsfrequenzen der genannten Schwingungsbanden für unterschiedliche porphyrinoide Fe-NO-Komplexe.

Tabelle 36: Ausgewählte Schwingungsbanden und Elektronenstruktur einiger fünffach koordinierter porphyrinoider Fe-NO-Komplexe^[133] (Wellenzahlen /cm⁻¹) sowie der hier untersuchten Verbindung OEOPCorFeNO (**66**, KBr). TPP = Tetraphenylporphyrin-Dianion, TMP = Tetramethylporphyrin-Dianion, P = Porphin-Dianion (theoretische Berechnungen), OEC = Octaethylcorrol-Trianion, OEP = Octaethylporphyrin-Dianion. *Die Werte gehören paarweise zusammen und wurden mit unterschiedlichen Basissätzen berechnet.

TPPFeNO	TMPFeNO	PFeNO*	66	OECFeNO ^[129a]	[OEPFeNO] ⁺	[PFeNO] ⁺
532	-	595, 507	-	-	600	682
1697	1676	1703, 1637	1659 (1708)	1758	1838	1932
{FeNO} ⁷	{FeNO} ⁷	{FeNO} ⁷	{FeNO} ⁷	{FeNO} ⁶	{FeNO} ⁶	{FeNO} ⁶

In der hier untersuchten Verbindung findet man zwei intensive Banden in dem Bereich von 1600-1750 cm⁻¹. Zwischen 1750 und 1950 cm⁻¹ ist keine Absorption im Spektrum sichtbar. Die niederfrequente Bande ist gut mit einer Beschreibung des Komplexes als {FeNO}⁷ in Einklang zu bringen, wie dies bereits aufgrund der NMR- und EPR-spektroskopischen Daten angenommen wurde. Die zweite Bande könnte prinzipiell von dem vermuteten {FeNO}⁶-Valenztautomer herrühren, besitzt dafür jedoch eine ausgesprochen niedrige Wellenzahl. Im Vergleich der aufgelisteten {FeNO}⁶-Porphyrinoide fällt auf, dass die charakteristische Schwingungsbande des Corrol-Komplexes, welcher ebenfalls als π -Radikal vorliegt, eine deutlich geringere Frequenz besitzt als die der {FeNO}⁶-Porphyrine. Bisher ist jedoch unklar, worauf dieser Unterschied zurückzuführen ist und ob ähnliche Effekte für das hier betrachtete System ebenfalls eine Rolle spielen.

Von besonderem Interesse sind auch die elektronischen Spektren der Verbindungen. In der Literatur ist für den Übergang von TPPFeCl zu TPPFeNO eine deutliche Veränderung des UV-Vis-Spektrums beschrieben, die in erster Linie auf den Übergang von high spin- zu low spin-Grundzustand zustandekommt.^[134] Wie bereits für den Diamin-Komplex **103** beschrieben, verändert sich durch den Spinwechsel vor allem die Energie von Q- und Soret-Übergängen. Dabei werden die Q-Banden hypsochrom, die Soret-Bande bathochrom verschoben. Gleichzeitig verringert sich die Intensität der kürzerwelligen Q-Banden erheblich. Eine ähnliche Veränderung beobachtet man für den Übergang von OEOPCorFeCl (**65**) zu OEOPCorFeNO (**66**) bzw. HEDMCorFeNO (**105**), jedoch weniger stark ausgeprägt (Abbildung 190).

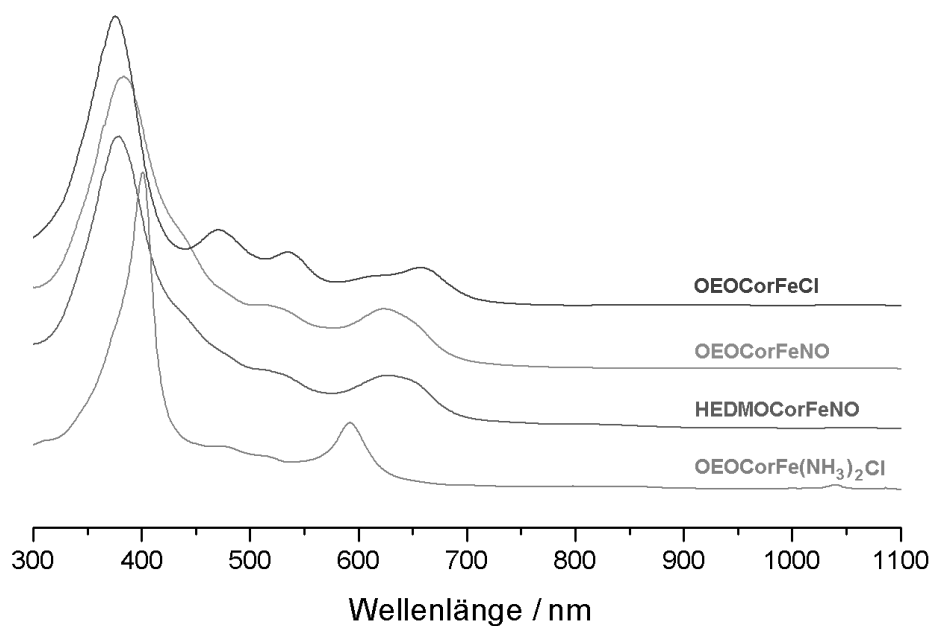


Abbildung 190: Elektronische Spektren von OEOMCorFeCl (**65**), OEOMCorFeNO (**66**), HEDMOMCorFeNO (**105**) sowie OEOMCorFe(NH₃)₂Cl (**103**) (CH₂Cl₂, RT).

Die Q-Banden werden zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben, wobei die Intensität der langwelligeren Bande bei 623 (**65**) bzw. 628 nm (**105**) zunimmt. Die Intensität der kürzerwelligeren Q-Banden wird gleichzeitig deutlich geringer, sodass die Banden bei 524 und 470 nm nur noch in Form von Schultern erscheinen. Die Soret-Bande verschiebt sich um 7 (**66**) bzw. 3 nm (**105**) zu größeren Wellenlängen und weist zudem eine zusätzliche Schulter bei 436 (**66**) bzw. 437 nm (**105**) auf. Die Banden insgesamt werden deutlich breiter, was im Gegensatz zu den Beobachtungen für den Diamin-Komplex **103** steht. Eine mögliche Ursache dafür wurde bereits im Zusammenhang mit den erhaltenen EPR-Spektren diskutiert. So könnte die beschriebene Valenztautomerie auch die Verbreiterung der UV-Vis-Spektren erklären. Aufgrund der Geschwindigkeit der Methode ist zu erwarten, dass man ein überlagertes Spektrum aus den beiden Einzelspektren der Tautomere erhält. Da in den vorgeschlagenen Strukturen formal ein Elektron aus einem π^* -Orbital des Nitrosyl-Liganden auf ein oxacorrrolzentriertes Orbital übertragen wird, sind sichtbare Unterschiede für die elektronischen Spektren der Tautomere zu erwarten. Da die Tautomere in Lösung nebeneinander vorliegen, sollte ein verbreitertes Gesamtspektrum der Verbindung resultieren.

Von zwei Verbindungen konnten zudem röntgenfähige Einkristalle erhalten werden, die die vermutete Struktur bestätigen. Abbildung 191 zeigt die Molekülstrukturen von OEOMCorFeNO (**66**) und HEDMOMCorFeNO (**105**) im Vergleich.

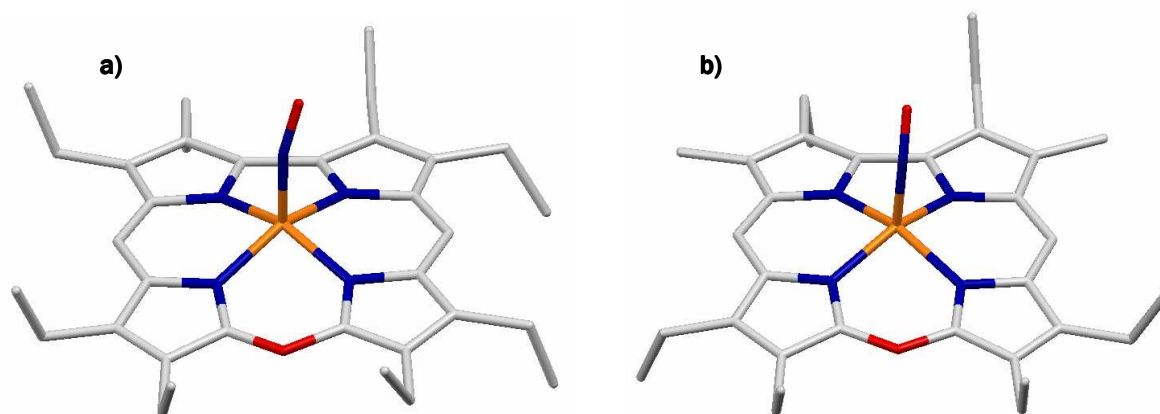


Abbildung 191: Molekülstrukturen von a) OEOMCorFeNO (**66**) und b) HEDMOCorFeNO (**105**). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle enthält jeweils zwei Moleküle, die bei gleicher Aufstellung der Zelle unterschiedlich zu liegen kommen. Anhand der in Abbildung 191 dargestellten Strukturen erkennt man bereits, dass der NO-Ligand in beiden Fällen abgewinkelt und zudem anders ausgerichtet ist. Dies wird deutlicher, wenn man die Moleküle von der Seite betrachtet (Abbildung 192 oben).

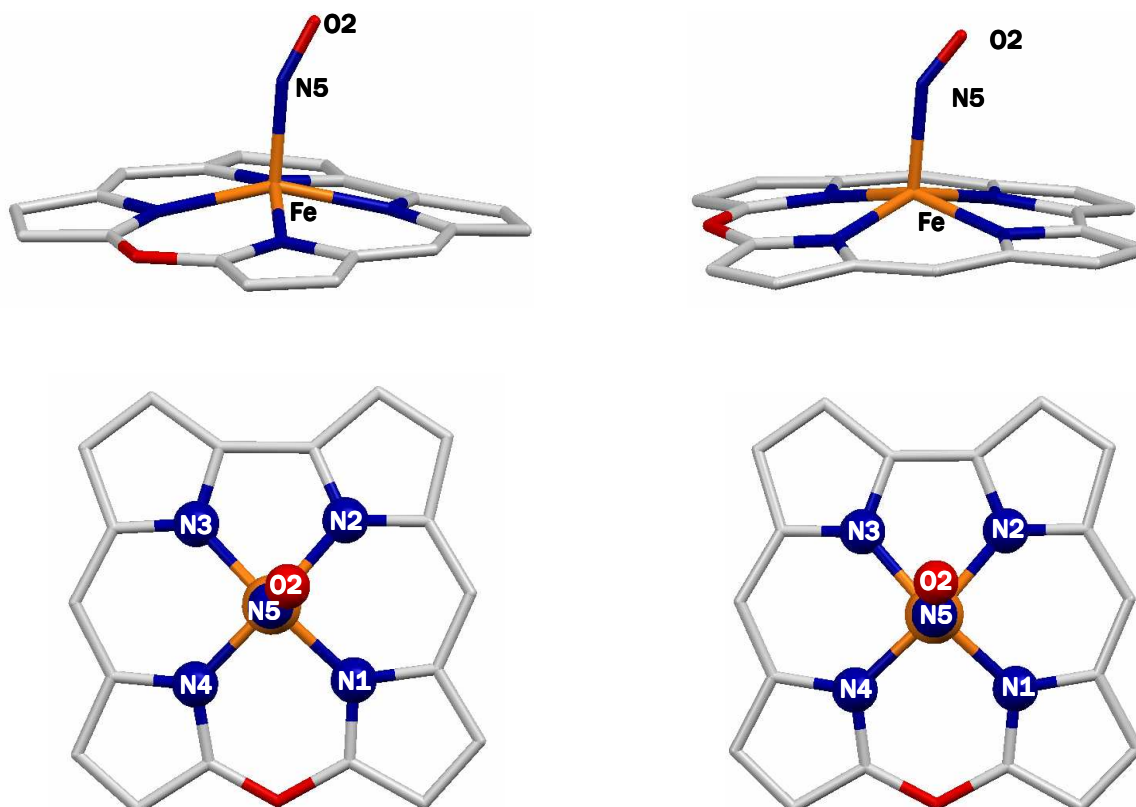


Abbildung 192: Darstellung des Oxacorrolato-Eisen(III)-NO-Grundgerüsts der beiden Verbindungen OEOMCorFeNO (**66**) und HEDMOCorFeNO (**105**) als Seitenansicht (oben) bzw. Aufsicht (unten).

Durch die Abwinkelung erhält man gleichzeitig eine Ausrichtung der NO-Einheit in Bezug auf die Oxacorrolebene. Im Falle von OEONCorFeNO (**66**) kommt der NO-Ligand direkt oberhalb der Fe-N₂-Bindung zu liegen. In der Struktur von HEDMOCorFeNO (**105**) bildet der Axial-ligand die Winkelhalbierende des N₂-Fe-N₃-Winkels. Es sei darauf hingewiesen, dass von *Scheidt* bereits kristallographisch nachgewiesen wurde, dass eine Rotation des NO-Liganden um die Fe-N_{NO}-Achse auch im Einkristall möglich ist.^[135] Zudem zeigt die von OEONCorFeNO (**66**) erhaltene Kristallstruktur ein sehr großes Ellipsoid für das Sauerstoff-atom des NO-Liganden mit der größten Auslenkung senkrecht zur N-O-Bindungsachse. Da diese Verbindung zudem im Kristall in der gleichen Art und Weise fehlordnet, wie dies bereits in Kapitel 2.3.2 für die entsprechenden Halogenido-Komplexe beschrieben wurde, kann die genaue Lage des NO-Liganden in Bezug auf die Oxacorrolebene nur ungenau angegeben werden. Eine tiefergehende Interpretation dieses Unterschieds zwischen den beiden Strukturen ist aus diesem Grund nicht möglich.

Eine wertvolle Aussage liefert der Fe-N-O-Bindungswinkel. Dieser beträgt im ersten Fall 156°, im zweiten Beispiel 147°. Diese Abweichung von der Linearität weist auf eine sehr schwache Fe-NO-Rückbindung hin. Die relativ großen Fe-N_{NO}-Abstände von 1.724 und 1.805 Å sowie die sehr kurzen NO-Bindungen, die mit 1.081 und 1.002 Å nur geringfügig vom Bindungsabstand im freien NO-Kation (1.06 Å) abweichen, bestätigen diese Annahme. Der Bindungsmodus des NO-Liganden ermöglicht zudem eine genauere Beschreibung der Elektronenstruktur dieser Verbindungsklasse. Da aus der Anzahl von sechs bzw. sieben Elektronen in der Fe-NO-Einheit unterschiedliche räumliche Strukturen resultieren, kann aus der bekannten Struktur diese Anzahl ermittelt werden.

Abbildung 193 zeigt die Bindungsverhältnisse für Nitrosyl-Komplexe mit sechs, sieben oder acht Elektronen in der Fe-NO-Einheit. Formal kann man die resultierenden {FeNO}⁶, {FeNO}⁷ und {FeNO}⁸-Zustände durch Kombination von Fe²⁺ (d⁶) mit NO⁺, NO[•] und NO⁻ herleiten.* Da das π*-Orbital des NO-Liganden zweifach entartet ist, verursacht dessen Besetzung eine Jahn-Teller-Verzerrung, welche zu dem experimentell beobachtbaren Abknicken des NO-Liganden führt. Mit dem Hybridisierungsmodell beschrieben führt die Reduktion des NO-Kations zum NO-Radikal zu einer Änderung der Hybridisierung des Stickstoffatoms von sp zu sp². Im ersten Fall wird deshalb eine lineare, im reduzierten Fall eine gewinkelte Fe-NO-Bindung bevorzugt.

* Diese Herleitung soll lediglich als Formalismus betrachtet werden, obschon quantenmechanische Rechnungen gezeigt haben, dass der überwiegende Teil der experimentell und theoretisch untersuchten Fe-NO-Komplexe am besten als eine Kombination aus i.S. Fe²⁺ und dem entsprechenden Nitrosyl-Liganden beschrieben wird.

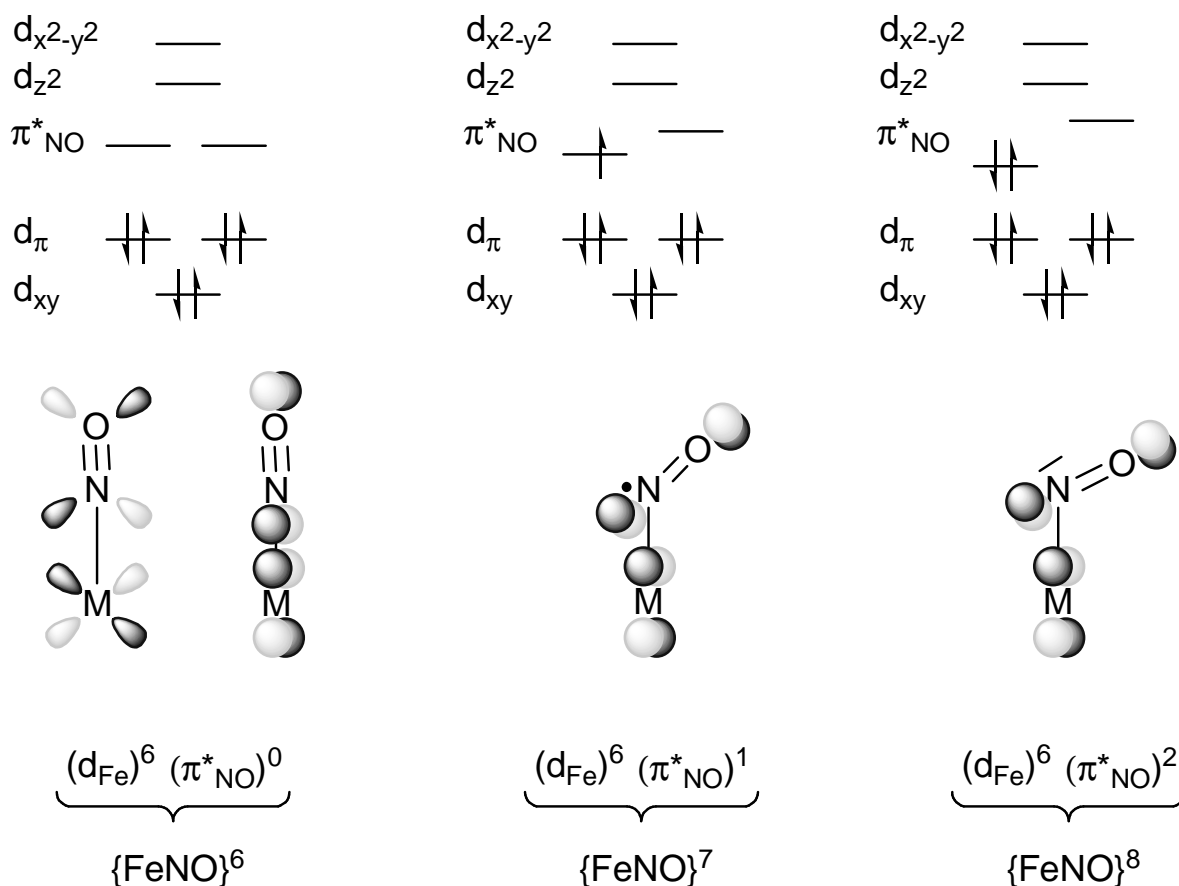


Abbildung 193: Schematische Darstellung der möglichen elektronischen Zustände und daraus resultierende Bindungsmodi porphyrinoider Fe-NO-Komplexe. Die Elektronenkonfigurationen sind als reine Formalismen zu verstehen und sollen keine strenge Lokalisation der Elektronen suggerieren. In den Strukturformeln sind jeweils die Orbitale gezeigt, die vornehmlich für eine ML-Rückbindung zur Verfügung stehen.

Die Unterscheidung zwischen den Formen $\{FeNO\}^7$ und $\{FeNO\}^8$ kann prinzipiell anhand des Spinzustands* erfolgen, ist jedoch in Praxis weitestgehend irrelevant, da $\{FeNO\}^8$ -Komplexe bisher in der Literatur nahezu unbekannt sind. Die Kristallstrukturanalyse liefert also zusammen mit den spektroskopischen Befunde eine Charakterisierung der Verbindungen **66** und **105** als $\{FeNO\}^7$ -Systeme.

* Aufgrund des starken Ligandenfeldes, welches durch den NO-Liganden erzeugt wird, erhält man im allgemeinen low spin-Komplexe. Für Verbindungen mit unschuldigen Porphyrin-Liganden resultiert daher aus der Elektronenkonfiguration $\{FeNO\}^7$ automatisch ein paramagnetischer, aus $\{FeNO\}^8$ ein diamagnetischer Grundzustand.

2.5 Nebenprodukte mit verändertem Ligandengerüst

2.5.1 AcOECorFeCl

In Kapitel II.1 wurde bei der Synthese des OEBDPFeCl-Komplexes (**25**) bereits erwähnt, dass für einen Reaktionsansatz in Aceton als Hauptprodukt nicht die gewünschte offenkettige Verbindung erhalten wurde, sondern der Acetylcorrol-Komplex **27**. Diese Verbindung ist vor allem insofern interessant, als sich eine nachträgliche Acetylierung porphyrinoider Systeme in der meso-Position sehr schwierig gestaltet. So findet eine Umsetzung von meso-freien, β -heptaethylsubstituierten Porphyrinbasen mit Essigsäure-anhydrid und Zinntetrachlorid ausschließlich in der freien β -Position statt. Die Reaktion eines entsprechenden Nickel-Komplexes liefert neben der β -acetylsubstituierten Verbindung nur Spuren des gewünschten disubstituierten Produkts.^[136] Für die gezielte Synthese solcher Verbindungen wird deshalb häufig ein Umweg beschritten, bei der zunächst über eine *Vilsmeier*-Reaktion^[137] eine Formylgruppe in eine meso-Position eingeführt wird, die anschließend weiter derivatisiert werden kann.^[138] Neben diesem rein präparativen Interesse ist die Entstehung der Verbindung **27** bei der Komplexierungsreaktion des Bidipyrin-Liganden **24** vor allem deshalb von Bedeutung, als sie einen Hinweis auf den Mechanismus der Komplexierung gibt.

Darstellung

Aus diesem Grund wurde versucht, die für den Einbau von Aceton notwendigen Reaktionsbedingungen näher zu untersuchen. Tabelle 37 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Reaktionsansätze. Die Beobachtungen, die bei den verschiedenen Reaktionen gemacht wurden, lassen folgende Schlüsse zu. Eine Umsetzung des freien Bidipyrin-Liganden **24** ist nur in Gegenwart eines Templats möglich, welches den Liganden in der U-Form vorfixiert. Die Reaktion scheint, wie auch die Komplexierungsreaktion, über einen radikalischen Mechanismus zu verlaufen, bei dem der Bidipyrin-Ligand oxidiert und anschließend von Aceton nucleophil angegriffen wird. Ein nucleophiler Angriff als erster Schritt ist aufgrund des Elektronenreichtums des Bidipyrin-Liganden **24** sehr unwahrscheinlich. Zudem konnte keinerlei Reaktion in Abwesenheit eines Oxidationsmittels festgestellt werden. Insgesamt zeigt sich die Reaktion sehr empfindlich gegenüber geringfügigen Veränderungen der Reaktionsparameter, sodass in den allermeisten Fällen statt des Acetylcorrols ausschließlich Zersetzungsprodukte oder der Oxacorrol-Komplex **65** bzw. **42** isoliert werden konnten.

Tabelle 37: Ausgewählte Reaktionsbedingungen für den Einbau von Aceton in das Ligandengerüst des OEBDPFeCl-Komplexes (**25**). „OEBDP“ bezeichnet den in situ hergestellten freien Liganden **24**, ZP bedeutet Zersetzung des Edukts oder auch Polymerisation, k.R. steht für keine Reaktion.

Edukt	Reagenz	Oxidationsmittel	Lösungsmittel	sonstige	Produkt
-------	---------	------------------	---------------	----------	---------

„OEBDP“	-	FeCl ₂	Aceton	-	OEBDPFeCl AcOECorFeCl
H ₂ OEBDP	-	FeCl ₃	“	-	ZP
“	-	FeCl ₂ / FeCl ₃	“	-	ZP
“	-	FeCl ₂ / FeCl ₃	“	NEt ₃	ZP
OEBDPFeCl	Aceton	-	CH ₂ Cl ₂	-	k.R.
“	“	-	“	K ₂ CO ₃	k.R.
“	-	AgX (X = BF ₄ , OAc, ClO ₄)	Aceton	-	OEOCorFeCl ZP
“	acac	AgX (X = BF ₄ , OAc, ClO ₄)	“	-	OEOCorFeCl ZP
“	-	Fe(acac) ₃	“	-	k.R.
OEBDPFeI	Trifluor- aceton	-	“	NEt ₃	ZP
“	-	FeCl ₃	“	-	OEOCorFeI + AcOECorFeI
“	-	“	“	K ₂ CO ₃	ZP

Da es im Zuge dieser Arbeit nicht gelang, Verbindung **27** in größeren Mengen zu synthetisieren und die Reinigung sich aufgrund der geringen Mengen schwierig gestaltete, erfolgt die Charakterisierung nur fragmentarisch.

Spektroskopische Charakterisierung

Anhand von massenspektrometrischen Untersuchungen konnte zunächst die Bildung des Acetylcorrol-Grundgerüsts nachgewiesen werden. Es konnte jedoch ausschließlich die hochaufgelöste Masse des [AcOECorFe]⁺-Fragments detektiert werden, da der Chlorido- bzw. Iodido-Ligand unter den Ionisierungsbedingungen vollständig abgespalten wird.

Auch nach mehrfacher Umkristallisation gelang es nicht, die Verbindung sauber zu isolieren. Speziell die als Nebenprodukte entstehenden polymeren Substanzen konnten auf diesem Weg nicht vollständig abgetrennt werden. Aufgrund der geringen Substanzmenge und der vergleichsweise hohen Polarität der Verbindung wurden keine Versuche unternommen, die Verbindung säulenchromatographisch noch weiter aufzureinigen. Anhand des Spektrums des Rohprodukts (Abbildung 194) ist es jedoch möglich, eine vorsichtige Zuordnung der Signale durchzuführen.

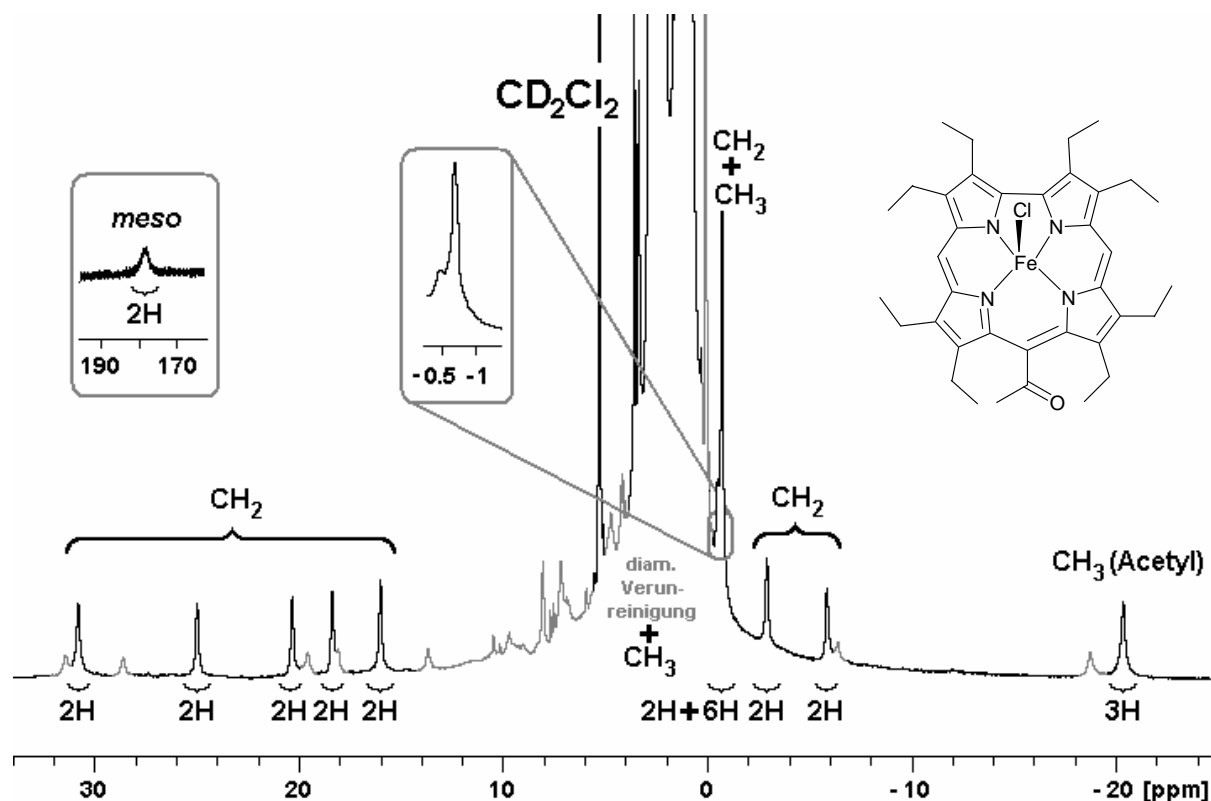


Abbildung 194: ^1H -NMR-Spektrum von AcOECorFeCl (**27**) (CD_2Cl_2 , 400 MHz, RT). Verunreinigungen sind in grau unterlegt.

So können außerhalb des Bereichs von 0-6 ppm elf Signale ausgemacht werden, die aufgrund der Linienbreite und der Integrale dem Acetylcorrol zuzuordnen sind. Das am stärksten tieffeldverschobene Signal besitzt ein Integral von zwei, ist stark verbreitert und weit außerhalb des Bereichs, in dem die anderen Signale zu finden sind. Dieses Signal kann in Übereinstimmung mit der Literatur^[129a] den *meso*-Protonen des Ringgerüsts zugeordnet werden. Acht dieser Signale besitzen ein Integral von zwei und werden von den Methylenprotonen des Makrozyklus erzeugt. Die beiden verbleibenden Signale weisen eine relative Intensität von 6 und 3 auf und können auf zwei chemisch identische Methylgruppen der Ethylsubstituenten sowie die Methylgruppe der Acetylgruppe zurückgeführt werden. Die anderen Signale der Ethylsubstituenten befinden sich vermutlich im Bereich von 0-6 ppm und sind aufgrund starker Überlagerungen mit den Signalen der Verunreinigungen nicht identifizierbar. Die gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen mit den in der Literatur für OECFeCl^{*} angegebenen bestätigt die oben beschriebene Zuordnung (Tabelle 38). Die Abweichungen für zwei der Signale, die den Methylenprotonen zugeordnet werden können, ist vermutlich auf die Anwesenheit der Acetylgruppe zurückzuführen, die mit den direkt benachbarten Ethylgruppen über den Raum wechselwirken sollte. Man kann also vorsichtig postulieren, dass die Signale bei

* OEC = Octaethylcorrol-Trianion

-0.50 und -2.91 von den Methylenprotonen erzeugt werden, die sich in direkter Nachbarschaft zu der Acetylgruppe befinden.

Tabelle 38: Vergleich der chemischen Verschiebung /ppm von AcOECorFeCl (**27**) (CD₂Cl₂, 400 Hz, RT) und OECFeCl^[129a] (CDCl₃, 300 MHz, RT). OEC = Octaethylcorrol-Dianion.

Verbindung	<i>meso</i>	CH ₂	CH ₃	CH ₃ Acetyl
AcOECorFeCl (27)	178.5	30.8, 25.0, 20.4, 18.4, 16.0, -0.5, -2.9, -5.9	4.0, -0.7	-20.4
OECFeCl	177	29.9, 27.8, 21.3, 17.7, 15.8, 3.7, 0.9, -5.7	2.5, 1.3, 0.6, -0.3	-

Die Verbindung wurde zudem EPR-spektroskopisch untersucht, um zu überprüfen, ob es sich um ein ganzzahliges Spinsystem handelt. Die Tatsache, dass mit konventioneller EPR-Spektroskopie (X-Band) kein Signal detektiert werden kann, bestätigt diese Annahme.

Das elektronische Spektrum von AcOECorFeCl (**27**) unterscheidet sich erheblich von denen der Eisen(III)-Komplexe dieser Arbeit, ist jedoch phänomenologisch kaum von dem Spektrum des OECFeCl-Komplexes zu unterscheiden.^[129a] So weisen die UV-Vis-Spektren beider Corrol-Komplexe im Vergleich zu den hier untersuchten Eisen(III)-Oxacorrolen und -Bidipyrinen deutlich schwächere Q-Banden auf, die nicht mehr klar aufgelöst sind (Abbildung 195).

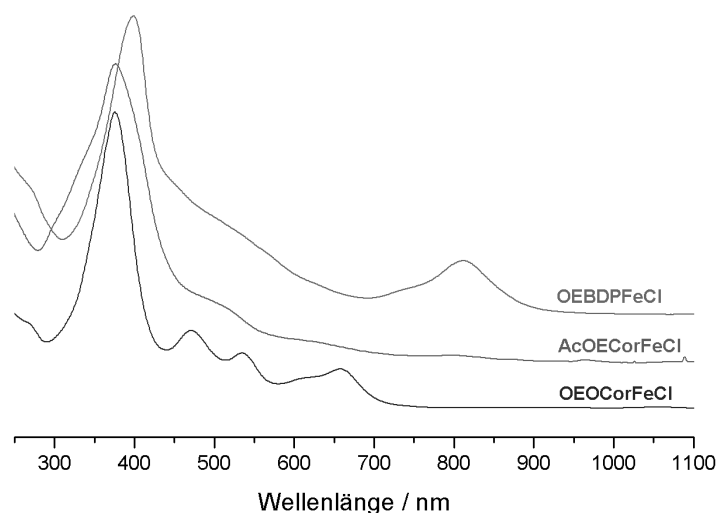


Abbildung 195: Elektronische Spektren von OEBDPFeCl (**25**), AcOECorFeCl (**27**) und OEOCorFeCl (**65**) im Vergleich (CH₂Cl₂, RT).

Die Soret-Bande ist deutlich verbreitert und besitzt eine zusätzliche Schulter im kurzwelligen Bereich. Vergleicht man diesen Habitus der Spektren mit denen anderer Eisen-Corrol-Komplexe, so findet man, dass diese vielmehr den Spektren der Eisen(III)-Porphyrine ähneln. Diese Abhängigkeit der elektronischen Spektren von der Oxidationsstufe des Zentralmetalls bestätigt den Einfluss des Metalls auf die Energieniveaus des Liganden.

Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung des Komplexes **27** in Dichlormethan konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Abbildung 196 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung und die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle.

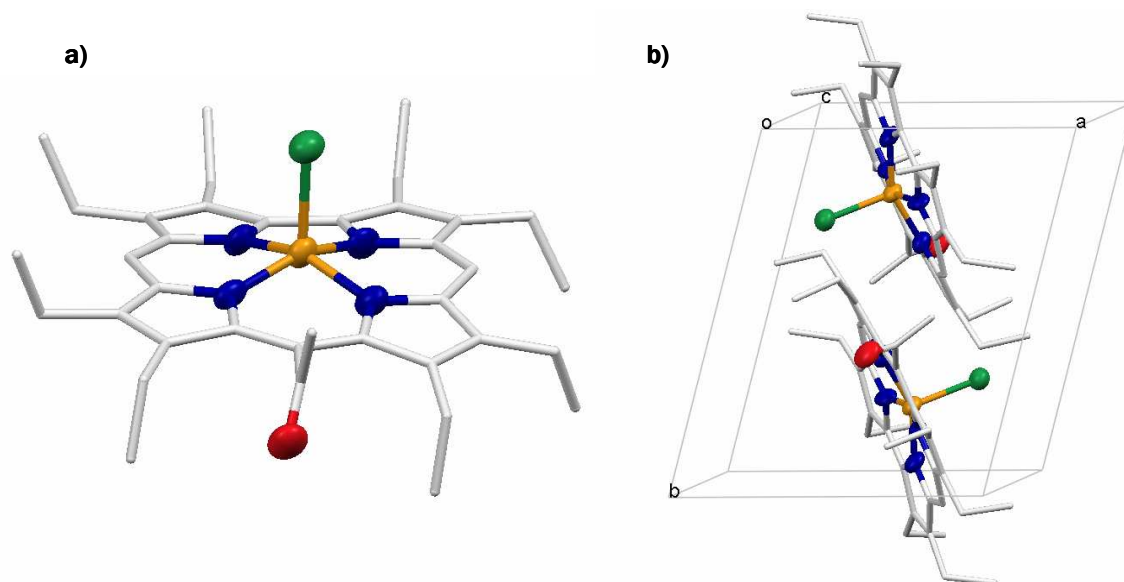


Abbildung 196: a) Molekülstruktur von AcOECorFeCl (**27**), b) Elementarzelle. Die Ellipsoide umfassen 50% der Elektronendichte, die Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wie aufgrund der sterischen Wechselwirkung zu erwarten ist, liegt die Acetylgruppe nicht in der Corrol-Ebene, sondern steht in einem Winkel von nahezu 90° dazu. In dieser Anordnung steht die Carbonylfunktion nicht in Konjugation mit dem π -System des aromatischen Ligandengerüsts und beeinflusst somit den Gesamtkomplex nur über den negativen induktiven Effekt. Dieser Befund steht in Einklang mit den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen, die zeigen, dass sich der AcOECorFeCl-Komplex (**27**) in seinen elektronischen Eigenschaften nur geringfügig von dem in der Literatur beschriebenen OECFeCl-Komplex unterscheidet. Umso mehr überrascht die Tatsache, dass die Bindungslängen und Bindungswinkel eher vergleichbar sind mit den Strukturparametern, die für den entsprechenden Oxacorrol-Komplex **65** gefunden wurden als mit denen des OECFeCl-Komplexes (Tabelle 39).

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungslängen und Abstände /Å von AcOECorFeCl (**27**), OECFeCl und OECorFeCl (**65**). OEC = Octaethylcorrol-Dianion.

Komplex	Fe-Cl	\emptyset Fe-N	Fe-E _N	Fe-E _P
AcOECorFeCl (27)	2.264	1.882	0.399	0.506
OECFeCl	2.256	1.906	0.422	0.533
OECorFeCl (65)	2.326	1.879	0.397	0.505

Wie in Tabelle 39 gezeigt, stimmen sowohl die mittleren Eisen-Stickstoff-Bindungen als auch das *doming* des Acetylcorrol-Komplexes **27** deutlich besser mit den Daten von OEOCorFeCl (**65**) überein. Dies überrascht insofern, als die Größe und Ladung des Zentralmetalls einen erheblichen Einfluss auf dessen Lage in der Kavität haben. Für einen Eisen(IV)-Komplex wären deshalb kürzere Eisen-Stickstoff-Bindungen sowie ein geringeres *doming* zu erwarten. Lediglich in Bezug auf den Eisen-Chlor-Bindungsabstand sind sich die beiden Eisen-Corrol-Komplexe deutlich ähnlicher. Diese große Ähnlichkeit zwischen **27** und **65** lässt vermuten, dass die beiden Verbindungen eine ähnliche Elektronenstruktur aufweisen, was in jüngster Zeit bereits für analoge Kupfer-Komplexe gezeigt werden konnte.^[139]

In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle, die mit den Axialliganden aufeinander zuweisen. Diese Anordnung wurde bereits für die entsprechenden Oxacorrol-Komplexe gefunden. Das führt dazu, dass die beiden Verbindungen cokrystallisieren können, was im Falle des Iodido-Komplexes **42** auch experimentell beobachtet wurde.* Die Packung im Kristall ist somit für die Komplexe dieser beiden Verbindungsklassen identisch. Der einzige Unterschied besteht darin, dass der Acetylcorrol-Komplex **27** nicht fehlordnet. Abbildung 197 zeigt die dreidimensionale Anordnung aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen.

Wie bereits für die Oxacorrol-Komplexe diskutiert, lagern sich auch die Acetylcorrol-Einheiten zu Doppelsträngen zusammen, die wiederum versetzt zueinander stapeln und so den dreidimensionalen Kristallverband aufbauen. Die laterale Verschiebung der π - π -Dimere beträgt in diesem Fall 5.023 Å. Die π - π -Wechselwirkung zwischen den Acetylcorrol-Einheiten ist somit als schwach zu bezeichnen.

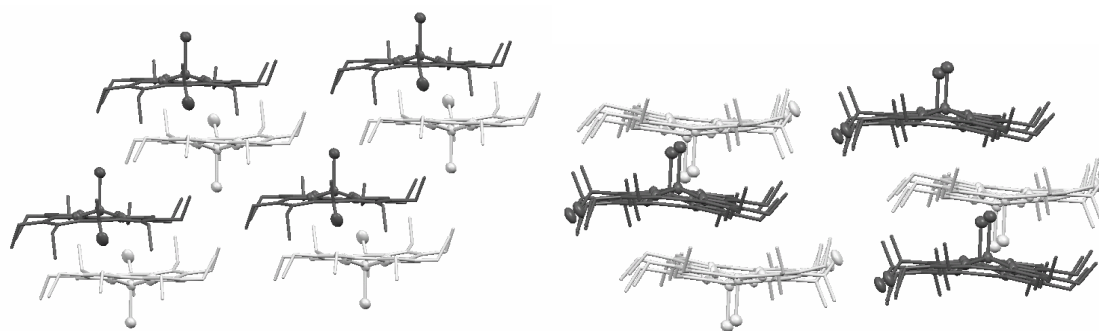


Abbildung 197: Packung von AcOECorFeCl (**27**) im Kristall aus zwei unterschiedlichen Blickwinkeln (ohne Wasserstoffatome). Moleküle gleicher Ausrichtung sind in einer Farbe dargestellt.

* Bei der Oxidation des OEBDPFeI-Komplexes (**32**) mit FeCl₃ in Aceton entstehen neben dem Oxacorrol-Komplex auch geringen Mengen an AcOECorFeI. Bei der Kristallisation der Mischung wurden Einkristalle erhalten, in denen 14% der Oxacorrol-Plätze mit dem entsprechenden Acetylcorrol-Komplex besetzt sind.

2.5.2 OEBDPO₂FeCl

Zum Schluss soll noch eine weitere Verbindung vorgestellt werden, die zwar nur sehr unvollständig charakterisiert werden konnte, jedoch als Brückenglied zwischen den hier beschriebenen offenkettigen Verbindungen, den Oxacorrol-Komplexen und dem natürlichen Abbauprodukt des Häms - dem Biliverdin - angesehen werden kann.

Darstellung

In Kapitel 2.3.2 wurde bereits erwähnt, dass bei der Oxidation der offenkettigen Derivate zu den entsprechenden Oxacorrol-Komplexen noch Spuren einer weiteren Verbindung entstehen. Wie anhand von massenspektrometrischen und röntgenkristallographischen Untersuchungen gezeigt werden konnte, handelt es sich dabei um den Chlorido-10,10'-dioxo-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato-Eisen(III)-Komplex (**67**).

Um diese Verbindung genauer analysieren zu können, wurde versucht, die Substanz gezielt in größeren Mengen herzustellen. Die Variation der Reaktionsparameter bei der oxidativen Zyklisierung mit Silbernitrat führt jedoch lediglich zu deutlichen Ausbeuteverlusten des Oxacorrols **65**, ohne dass messbare Mengen der gewünschten Verbindung entstehen. So standen für die Identifizierung und Charakterisierung der Substanz ausschließlich die über eine Reihe von Syntheseansätzen des Oxacorrols gesammelten Mengen zur Verfügung.

Spektroskopische Charakterisierung

Im ¹H-NMR-Spektrum von **67** findet man im Bereich von 15-60 ppm vierzehn Signale, von denen zwei doppelt so intensiv sind wie die restlichen zwölf Signale. Weitere zwei Signale sind stark hochfeldverschoben bei -64 und -70 ppm zu erkennen. Diese Signale sind stark verbreitert und besitzen die gleiche Intensität wie zwölf der vierzehn Signale im Tieffeldbereich. Die Signale im Bereich von 0-10 ppm sind teilweise überlagert. Man kann jedoch anhand der Linienbreite und der relativen Intensitäten sechs Signale ausmachen, die zusammen von 24 Protonen erzeugt werden (Abbildung 198).

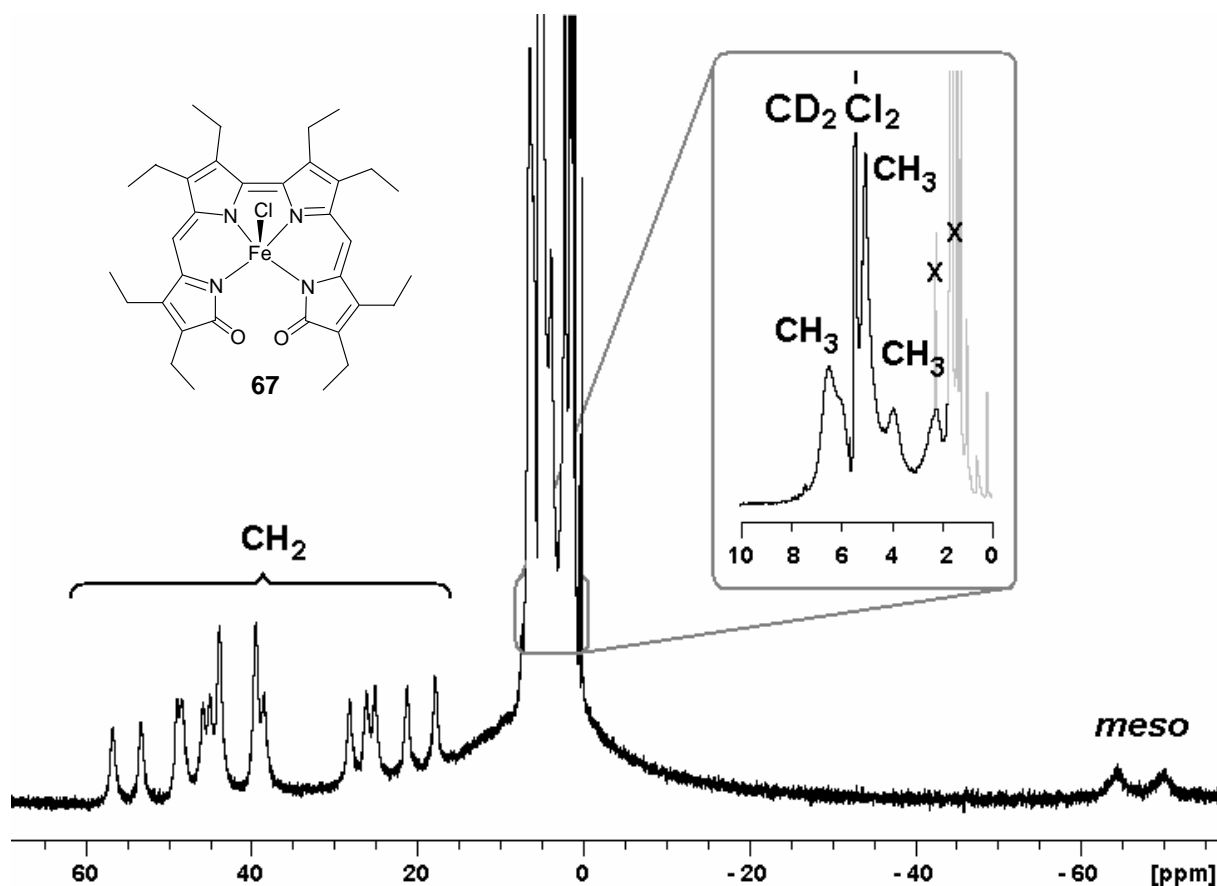


Abbildung 198: ¹H-NMR-Spektrum von OEBDPO₂FeCl (**67**, CD₂Cl₂, 400 MHz, RT). Der Ausschnitt zeigt den Bereich von 0-10 ppm in Vergrößerung. Verunreinigungen sind grau unterlegt und mit X gekennzeichnet.

Im Vergleich zu den bisher betrachteten Spektren ist der Signalsatz demnach verdoppelt. Dieser Befund lässt sich ausschließlich damit erklären, dass die untersuchte Verbindung ebenfalls unterschiedliche Halbräume besitzt und die diastereotopen Protonen der Methylengruppen zwei unterschiedliche Signale erzeugen. Zusätzlich müssen alle Ethylgruppen voneinander verschieden sein, sodass jedes Methylenproton ebenso wie die beiden *meso*-Protonen ein eigenes Signal hervorrufen. Zusätzlich sind acht Signale für die Methylprotonen zu erwarten, die eine geringere chemische Verschiebung aufweisen sollten als die restlichen Signale. Dieser deutliche Unterschied zu den Spektren der bisher betrachteten Verbindungen lässt sich damit erklären, dass die hier untersuchte Verbindung **67** zwar die gleiche Symmetrie besitzt wie die offenkettigen Bidipyrin-Komplexe, das Durchschwingen der beiden Dipyrin-Einheiten aufgrund der sterisch anspruchsvollen Carbonylfunktionen jedoch stark eingeschränkt ist. Dadurch bleiben die einzelnen Protonen elektronisch unterschiedlich und erzeugen den doppelten Signalsatz im ¹H-NMR-Spektrum.

Aufgrund der großen Linienbreite und der chemischen Verschiebung, die das entgegengesetzte Vorzeichen zu dem aller anderen Signale aufweist, wurden die beiden hochfeldverschobenen Signale den *meso*-Protonen zugeordnet. Die stark tieffeld-verschobenen Signale sind aufgrund der gleichen Kriterien auf die Methylenprotonen zurückzuführen. Die Signale im Bereich von 0-10 ppm werden von den Methylprotonen erzeugt. Diese Interpretation des Spektrums kann

zudem durch Vergleich mit der Literatur untermauert werden. So erzeugt der 2004 von *Balch*^[10c] publizierte Chlorido-Octaethylbiliverdin-Eisen(IV)-Komplex (OEBFeCl, **11**) ebenfalls sechzehn Signale, die den Methylenprotonen zugeordnet werden können sowie drei verbreiterte Signale, die auf die *meso*-Protonen zurückzuführen sind (Abbildung 199).

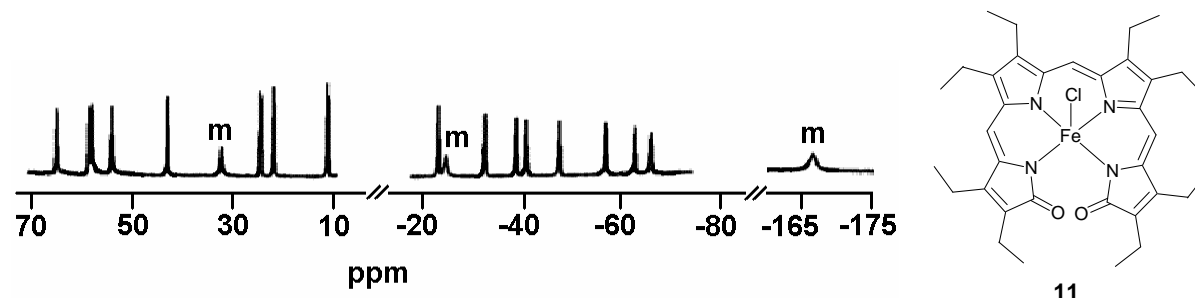


Abbildung 199: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (links) von OEBFeCl (**11**, rechts) (CDCl₃, 500 MHz, RT).^[10c] Die Signale der *meso*-Protonen sind mit m gekennzeichnet.

Die Substitution der endständigen α -Kohlenstoffatome mit Sauerstoff in **67** wurde anhand von massenspektrometrischen Untersuchungen belegt. Mittels ESI-HRMS konnte ein Signal detektiert werden, welches eindeutig dem Molekülfragment ohne Axialligand zugeordnet werden kann. Um zudem sicherzustellen, dass es sich bei den funktionellen Gruppen um Carbonylfunktionen handelt, wurde ein IR-Spektrum der Verbindung aufgenommen. Dieses zeigt zwei starke überlagerte Banden bei 1709 und 1692 cm⁻¹, die damit im typischen Bereich amidischer Carbonylfunktionen in konjugierten Systemen liegen.^[140]

Durch UV-Vis-Spektroskopie kann zudem das Vorliegen einer offenkettigen Verbindung gezeigt werden. Vergleicht man das elektronische Spektrum von OEBDPO₂FeCl (**67**) mit denen des offenkettigen Bidipyrin-Komplexes OEBDPFeCl (**25**) und des zyklischen Analogons OEOPCorFeCl (**65**), so zeigen sich bereits auf den ersten Blick einige phänomenologische Gemeinsamkeiten zwischen den Spektren der offenkettigen Derivate (Abbildung 200). Die Spektren dieser Verbindungen sind gegenüber dem des zyklischen Komplexes verbreitert und zeigen nur zwei klare Banden. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 beschrieben, ist das Spektrum von OEOPCorFeCl (**65**) zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Dies kann unter anderem damit begründet werden, dass durch den Einbau eines Sauerstoffatoms in den Makrozyklus die Liganden-HOMOs energetisch abgesenkt werden, sodass der Abstand zwischen den Grenzorbitalen zunimmt. Die Absorptionsmaxima werden als Folge in den kürzerwelligen Bereich verschoben. Durch Substitution beider α -Positionen mit Carbonylfunktionen sollte die Verschiebung dementsprechend noch deutlicher ausfallen. Diese Erwartungen werden von den experimentellen Daten bestätigt.

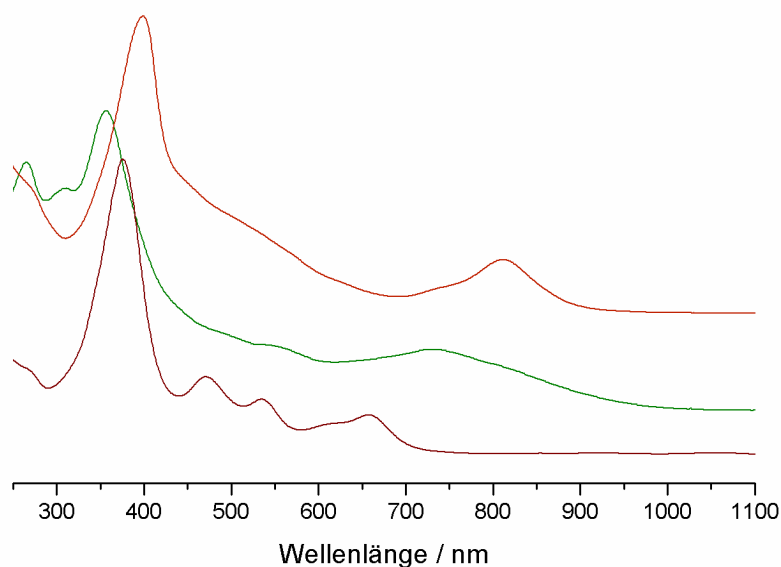


Abbildung 200: UV-Vis-Spektren von OEBDPFeCl (**25**, –), OEBDPO₂FeCl (**67**, –) und OEOPCorFeCl (**65**, –) (CH₂Cl₂, RT). Die Farben der Linien entsprechen den Farben der Verbindungen in Lösung.

In Abbildung 200 erkennt man, dass der Soret-Übergang in den UV-Vis-Spektren der Verbindungen OEBDPFeCl (**25**) – OEOPCorFeCl (**65**) – OEBDPO₂FeCl (**67**) in dieser Reihenfolge immer energiereicher wird. Die Energieänderung der Q-Banden ist noch deutlicher, kann jedoch nur noch zwischen den offenkettigen Derivaten diskutiert werden, da das Spektrum der zyklischen Verbindung in diesem Bereich von anderen Übergängen dominiert wird (siehe Kapitel 2.3.2). Der Energieunterschied der Hauptabsorptionsbanden von OEBDPO₂FeCl (**67**) und OEBDPFeCl (**25**) beträgt dabei 44 nm für die Soret-Bande und 81 nm für die Q-Bande. Die relativen Intensitäten bleiben dabei weitestgehend erhalten und weisen somit auf eine ähnliche Verzerrung des porphyrinoiden Ligandengerüsts in den beiden offenkettigen Verbindungen hin. Diese Annahme kann anhand einer Kristallstrukturanalyse des Komplexes belegt werden. Da eine Verfeinerung aufgrund der geringen Güte des Kristalls jedoch nur unter Verwendung verschiedener *restraints* möglich war, sind die in Abbildung 201 angegebenen Bindungs-längen und -winkel mit höchster Vorsicht zu interpretieren. Nichtsdestotrotz kann die Struktur als Beleg für die postulierte Konnektivität gewertet werden. Zudem sind einige ausgewählte Strukturmerkmale wie Packungsmuster und Winkel zwischen den einzelnen Pyrrolringen von den Verfeinerungsbeschränkungen weniger betroffen und sollen deshalb an dieser Stelle diskutiert werden.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül, welches von der räumlichen Anordnung her den Bidipyrin-Komplexen OEBDPFeCl (**25**), OEBDPFeBr (**31**) und OEBDPFeI (**32**) sehr ähnlich ist. So spannen auch in dieser Verbindung die Pyrrolringe P3 und P4 eine gemeinsame Ebene auf, gegen die die Pyrrol-Einheiten der andern Dipyrriinhälfte unterschiedlich stark verkippt sind. Der Winkel zwischen den äußeren Pyrrolringen P1 und P4 ist mit 40° gegenüber ca. 35° in den Bidipyrin-Komplexen

deutlich aufgeweitet. Damit zeigt sich der sterische Einfluss der sperrigen Sauerstoff-Substituenten in den α -Positionen.

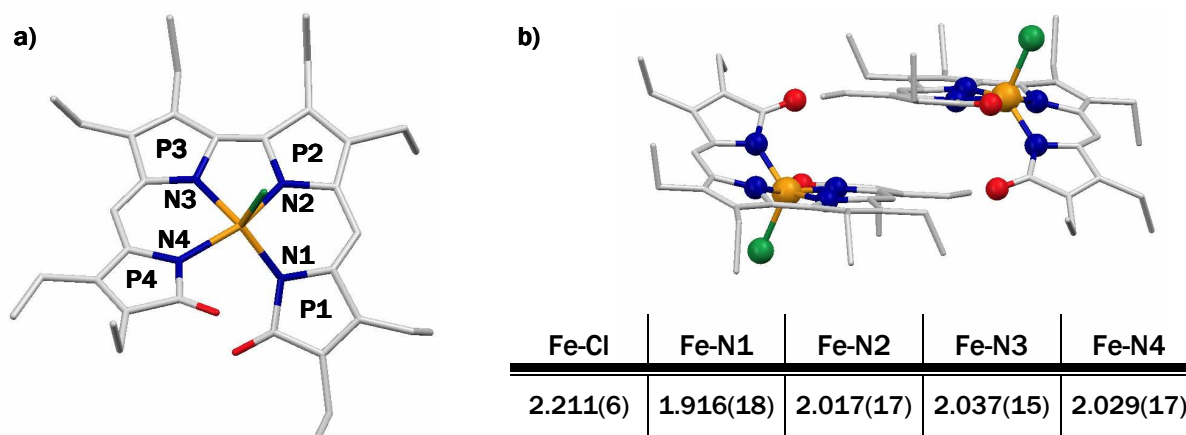


Abbildung 201: a) Molekülstruktur von OEBDPO₂FeCl (**67**), b) Dimer-Einheit und ausgewählte Bindungslängen /Å. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im Kristallverband lagern sich zwei Moleküle zu einer Dimer-Einheit zusammen. Darin ordnen sich die Moleküle paarweise so zueinander an, dass die weitestgehend planaren Dipyrroleinheiten aus den Pyrrolen P3 und P4 parallel übereinanderstapeln. Der Abstand zwischen den mittleren Dipyrrolebenen beträgt dabei 3.383 Å. Die Axialliganden weisen in diesen Dimeren vom Zentrum der Einheit weg. Im Kristallverband lagern sich mehrere solcher Einheiten zu Strängen zusammen, in denen die Dipyrrole-Scheren eines Moleküls jeweils parallel zu denen der nächsten Nachbarn stehen (Abbildung 202).

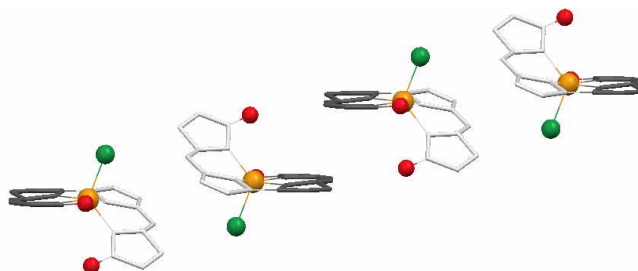


Abbildung 202: Anordnung von OEBDPO₂FeCl (**67**) im Kristallverband. Gezeigt ist nur das Grundgerüst ohne Ethylgruppen und Wasserstoffatome. Koplanare Dipyrrole-Einheiten sind in der gleichen Farbe gekennzeichnet.

Durch Zusammenlagern dieser gedachten Einzelstränge wird der dreidimensionale Kristall aufgebaut. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 203 einen Ausschnitt aus der Struktur aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen. Moleküle gleicher Ausrichtung sind darin in einer Farbe markiert.

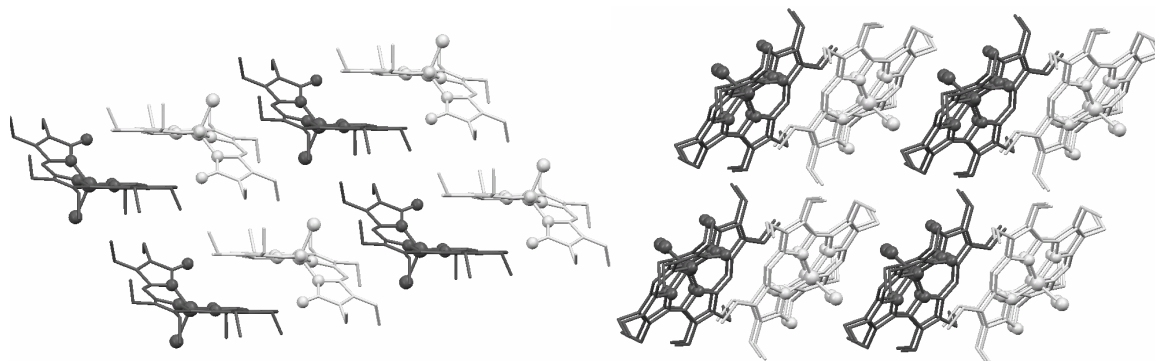


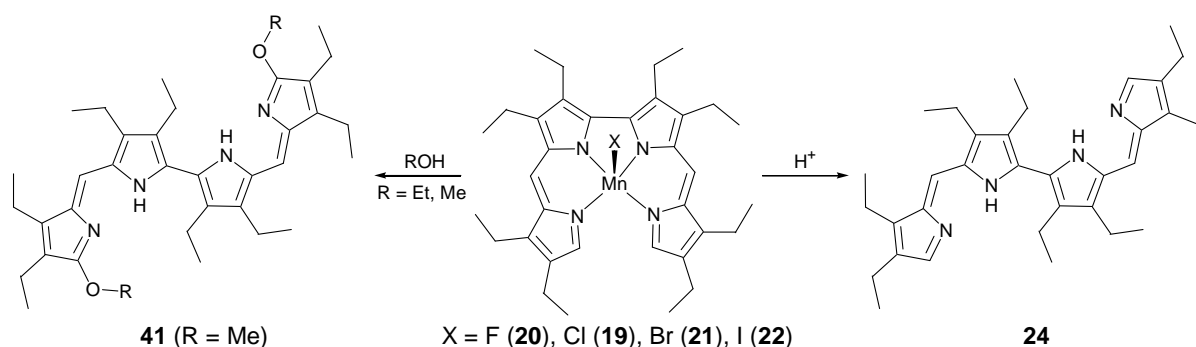
Abbildung 203: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von OEBDPO₂FeCl (**67**) aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen. Moleküle gleicher Orientierung sind in einer Farbe dargestellt.

Die Existenz dieser Verbindung zeigt, dass für die Labilität des analogen Eisen(III)-Bidipyrin-Komplexes (**25**) nicht nur sterische Faktoren eine Rolle spielen. So ist der OEBDP-Komplex **25** zwar als labil zu bezeichnen, jedoch sind dafür offensichtlich elektronische Gründe viel entscheidender als alleine die sterische Wechselwirkung der Protonen in α -Position. So gelang es zwar nicht, den entsprechenden α -methylsubstituierten Komplex darzustellen^[20], die Substitution dieser Positionen mit den elektronenziehenden Carbonylfunktionen scheint die Verbindung jedoch elektronisch so stark zu stabilisieren, dass die Zunahme der sterischen Repulsion kompensiert werden kann.

3 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung verschiedener porphyrinoider Eisen- und Mangan-Komplexe. Schwerpunkt bildete dabei zunächst die Entwicklung einer Synthese der chronisch labilen Bidipyrin-Komplexe, wobei die erhaltenen Verbindungen im Anschluss speziell auf ihre strukturellen und elektronischen Eigenschaften hin untersucht werden sollten.

In Kapitel 2.1.1 ist die erfolgreiche Darstellung der vier Halogenido-Derivate von Octaethylbidipyrinato-Mangan(III) **19-22** beschrieben. Die Verbindungen konnten allesamt strukturell charakterisiert werden und stellen die bisher einzige vollständige homologe Serie porphyrinoider Mangan(III)-Komplexe dar.* Die magnetischen Untersuchungen an dieser Substanzklasse zeigen, dass alle vier Verbindungen einen $S = 2$ Grundzustand aufweisen, wie er auch für analoge Porphyrin-Komplexe berichtet wird.^[36] Neben der hohen Labilität gegenüber Säuren wurde zudem eine Reaktivität gegenüber primären Alkoholen festgestellt, die durch nucleophilen Angriff an der 10,10'-Position zu einer vollständigen Demetallierung der Verbindung führt (Schema 17).



Schema 17: Halogenido-Komplexe von OEBDPMn^{III} und beobachtete Abbaureaktionen.

Im Abschnitt 2.1.2 stehen die analogen Eisen-Komplexe im Mittelpunkt. Diese konnten ebenfalls strukturell charakterisiert werden, wobei sich zeigte, dass diese Verbindungen mit Ausnahme des Fluorido-Komplexes isomorph zu den entsprechenden Mangan-Systemen kristallisieren. Die Fluorido-Verbindung **33** stellt insofern eine Besonderheit dar, als es sich dabei um einen anionischen sechsfach koordinierten Ferrat-Komplex handelt, der im Festkörper eine polymere Struktur aufweist. Eine solche Verbindung war bis zu diesem Zeitpunkt in der Porphyrin-Chemie noch gänzlich unbekannt.

Die Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften dieser neuen Substanzklasse ergaben einen Grundzustandswechsel zwischen der Substanz in Lösung und in kristalliner Form. So befinden sich alle vier Verbindungen in Lösung im high spin-Zustand, wohingegen die Analytik im Festkörper für die monomeren Verbindungen eindeutig einen intermediate spin-

* Dies gilt abgesehen von den ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Oxacorrol-Komplexen.

Grundzustand zeigt. Im Festkörper konnte zudem ein spin crossover von intermediate zu high spin beobachtet werden, der abhängig vom Axialliganden unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Durch Variation des Substitutionsmusters der Chlorido- und Iodido-Verbindungen sowie durch die Aufnahme paramagnetischer ^1H -COSY-Spektren gelang es außerdem, die Signale der ^1H -NMR-Spektren eindeutig den Protonen in den verschiedenen Positionen zuzuordnen. Durch temperaturabhängige Messungen konnte zusätzlich nachgewiesen werden, dass innerhalb des Messbereichs in Lösung kein Spinwechsel erfolgt. Die Wahl geeigneter Substituenten ermöglicht darüber hinaus eine gezielte Veränderung der räumliche Anordnung des Bidipyrin-Liganden und damit eine indirekte Einflussnahme auf die elektronischen Eigenschaften des Systems.

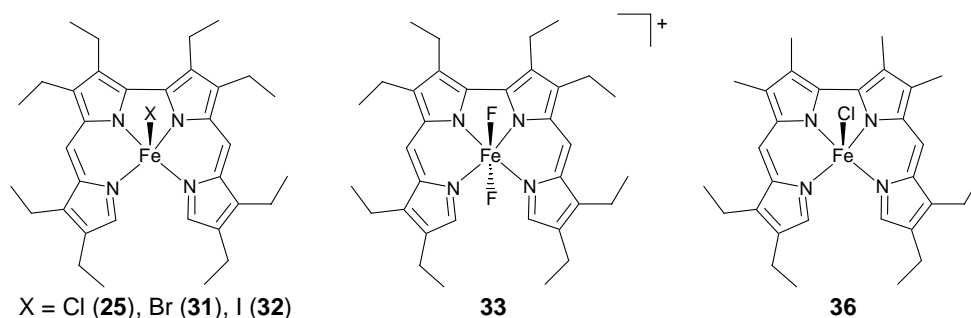


Abbildung 204: Beispiele von Eisen(III)-Bidipyrin-Komplexen mit Halogeniden als Axialliganden.

Neben der bereits bei den Mangan-Komplexen gefundenen Empfindlichkeit gegenüber Säure und Nucleophilen stellten sich insbesondere die Eisen(III)-Iodido-Derivate **32** und **37-39** als sehr oxidationsempfindlich heraus. So konnte bei der Kristallisation des OEBDPFeI-Komplexes **32** die Bildung eines dimeren Norcorrol-Komplexes beobachtet werden, dessen Existenz 2005 theoretisch vorhergesagt wurde.^[67]

Kapitel 2.2 befasst sich eingehend mit den offenkettigen Pseudohalogenido-Komplexen von Mangan und Eisen. Dabei zeigen sich erneut deutliche Unterschiede in Bezug auf den Spingrundzustand und die Reaktivität. So sind die Mangan-Komplexe **47-49** problemlos an Luft handzuhaben, wohingegen die Eisen-Komplexe **50-53** in Gegenwart von Sauerstoff und Spuren von Wasser in kurzer Zeit reagieren. Für den Thiocyanat-Komplex konnten die makrozyklischen Derivate OEOCorFeNCS (**54**) und OESCorFeNCS (**55**) als Abbauprodukte identifiziert werden. Im Falle von OEBDPFeNCS (**53**) entsteht nur der entsprechende Oxacorrol-Komplex, wohingegen sich die Verbindungen mit Cyanat **51** und Azid **50** in axialer Position zu undefinierten Produkten zersetzen. Mit den elektronischen Eigenschaften der beiden Pseudohalogenido-Serien verhält es sich ähnlich wie bei den analogen Halogeniden. Die Mangan-Komplexe **47-49** sind reine high spin-Systeme, die im untersuchten Temperaturbereich keine Besonderheiten aufweisen. Die Ergebnisse der SQUID-Messungen der Eisen-Komplexe **50-53** zeigen hingegen eine deutlich stärkere Abhängigkeit des spin crossovers vom Axialliganden

als die analogen Halogenide. Die EPR-spektroskopischen Untersuchungen gestalten sich für diese Verbindungsklasse deutlich schwieriger, da die Substanzen in Lösung vermutlich aggregieren und zudem die unterschiedlichen Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen zu kristallisieren scheinen. Insbesondere der Eisen-Thiacorrol-Komplex mit NCS als Axialligand **55** konnte aus diesem Grund nicht EPR-spektroskopisch untersucht werden.

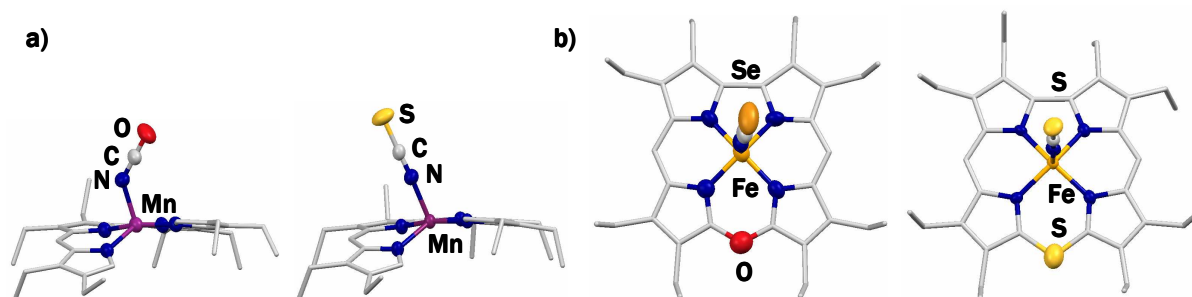


Abbildung 205: Molekülstrukturen einiger Pseudohalogenido-Komplexe von Mangan und Eisen.

Mit der IR-Spektroskopie wurde eine Möglichkeit gefunden, den Spingrundzustandswechsel zwischen Lösung und Festkörper anhand einer einzigen spektroskopischen Methode sichtbar zu machen. Der aufgrund dieser Daten vermutete Koordinationsmodus der ambidenten Liganden über das Stickstoffatom konnte durch kristallographische Untersuchungen an den offenkettigen Mangan- und makrozyklischen Eisen-Komplexe bestätigt werden.

In Kapitel 2.3 wurden die Synthese und Charakterisierung der makrozyklischen Halogenido-Oxacorrol-Komplexe von Mangan **59-62** und Eisen **65, 70, 71** und **42** präsentiert. Im Anschluss wurden zudem erste Untersuchungen der Halogenido-Komplexe des Eisen-Thiacorrols vorgestellt. Neben der strukturellen Charakterisierung sämtlicher Oxacorrol-Verbindungen konnten auch die Komplexe OESCorFeCl (**84**) und OESCorFeI (**87**) kristallographisch untersucht werden. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zeigen einen reinen intermediate spin-Grundzustand bei den Iodido- **42** und **87** und Bromido-Komplexen **71** und **86** des Eisens an, welcher in der Porphyrin-Literatur bisher ausschließlich für stark verzerrte Systeme beschrieben ist. Die Analysen der niederen Homologen weisen auf ungewöhnliche Elektronenkonfigurationen der Verbindungen hin, bei denen angeregte Zustände oder Valenztautomere eine Rolle zu spielen scheinen. Trotz der umfassenden Untersuchungen erschließt sich bislang jedoch noch keine eindeutige Erklärung der spektroskopischen Befunde. Hierzu wären theoretische Untersuchungen auf hohem Niveau sehr hilfreich.

Die Mangan-Komplexe dieser Serie **59-62** erwiesen sich erneut als kalkulierbare Systeme mit einem high spin-Grundzustand.

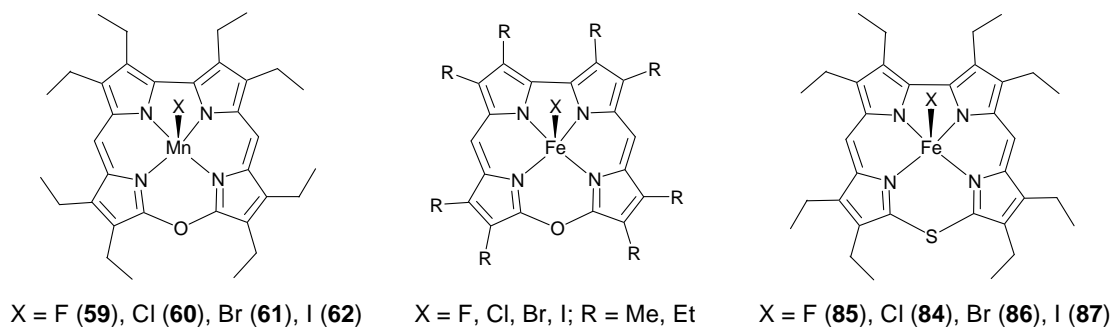


Abbildung 206: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte makrozyklische Halogenido-Komplexe von Mangan und Eisen.

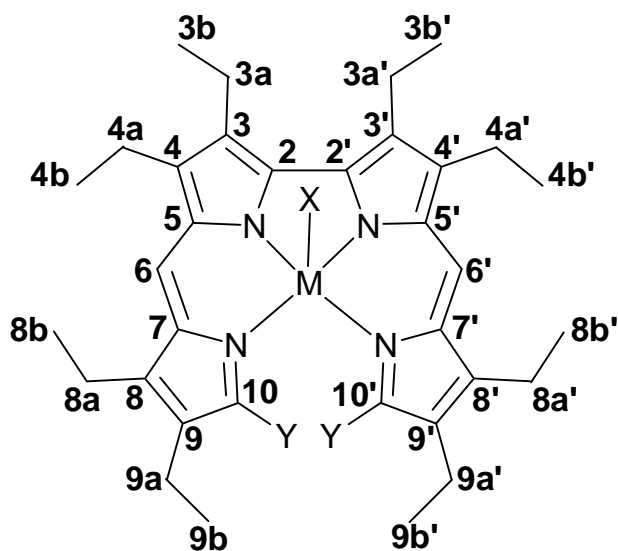
Die letzten beiden Kapitel beinhalten eine Zusammenstellung unterschiedlicher Studien, bei der low spin-Eisen(III)-Komplexe sowie Verbindungen mit schwach koordinierenden Anionen im Vordergrund stehen. Anhand dieser Vielfalt konnten Unterschiede zu den analogen Porphyrin-Komplexen herausgearbeitet werden, die sich speziell in der Bindungsstärke des Axialliganden sowie der Reaktivität der erhaltenen Verbindungen äußern. Von einzelnen Mangan- und Eisen-Komplexen konnten erneut Kristallstrukturen erhalten werden, die das Spektrum porphyrinoider Verbindungen um einige interessante Beispiele erweitern. Insbesondere die Charakterisierung der offenkettigen μ -Oxido-Eisen(III)-Bidipyrrin-Komplexe **26** und **88-90** liefert Anhaltspunkte für den Zusammenhang zwischen Struktur und Spinzustand und zeigt auch für diese Substanzklasse Einflussmöglichkeiten auf die Koordinationssphäre des Zentralmetalls durch die Variation der Substituenten in der Ligandenperipherie.

Die umfassenden analytischen Untersuchungen bieten erstmalig einen systematischen Einblick in die Elektronenstruktur der neuen Verbindungsklassen. Ein Vergleich der Serien OEBDPFeX - OEBDPO₂FeCl - OEOCorFeX - OESCorFeX mit Modellkomplexen des Häms und der Hämapbauprodukte eröffnet darüber hinaus die Möglichkeit, eine Vielzahl neuer Erkenntnisse über den Einfluss von Struktur, Oxidationsstufe und Spinzustand des Zentralmetalls auf die Reaktivität von Eisen-Porphyrinoiden zu gewinnen. Die Gegenüberstellung mit den elektronisch einheitlichen Mangan-Systemen zeigt zudem die einzigartige Vielfalt der Eisen-Komplexe und liefert eine Erklärung dafür, warum die Natur sich für die Ausübung zahlreicher Funktionen ausgerechnet dieses Metalls bedient.

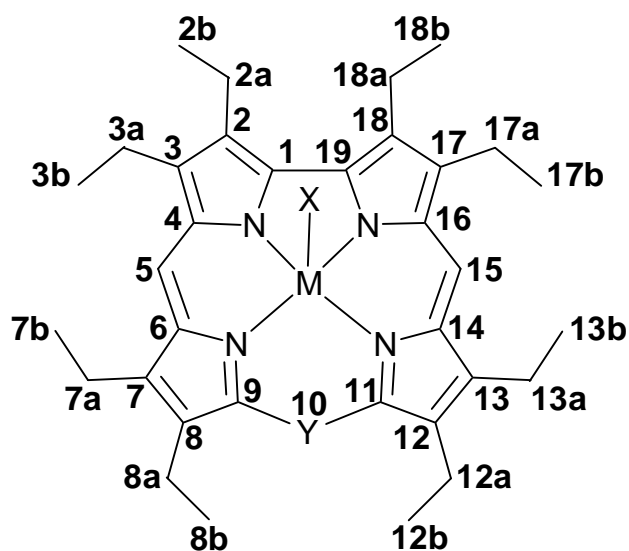
4 Experimenteller Teil

4.1 Nummerierung der Positionen in den verschiedenen Substanz-klassen

Offenkettige Komplexe und freie Bidiyrrin-Liganden



Makrozyklische Verbindungen



4.2 Materialien und Methoden

¹H NMR-Spektren wurden in deuteriertem CH₂Cl₂ auf einem *Bruker AMX 400* (¹H-Resonanz 400 MHz) bzw. *ARX 300* (¹H-Resonanz 300 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Dabei wird das Signal des entsprechenden deuterierten Lösungsmittels (¹H NMR: CD₂Cl₂ bei 5.32 ppm, ¹³C: CD₂Cl₂ bei 53.5) als Referenz verwendet. Bei Produktmischungen, in denen eine Trennung der Signale der Verbindungen möglich ist, werden die chemischen Verschiebungen jeder einzelnen Verbindung mit δ_x (X = Nummer der Verbindung) bezeichnet. Die Multiplizitäten werden mit s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multipllett) bezeichnet. Die Kopplungskonstanten *J* werden in Hertz (Hz) angegeben. Die Bearbeitung und Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *topspin* (Ver. 1.3) der Fa. *BrukerBiospin*.

UV-Vis-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, in CH₂Cl₂ auf einem *Shimadzu UV-1601 PC* aufgenommen. Die relativen Intensitäten sind mit den Symbolen s (stark), m (mittel), w (schwach) und ggf. dem Zusatz sh (Schulter) vermerkt.

IR-Spektren wurden an einem *Bruker IFS 88* aufgenommen. Für Messungen in Lösung werden nur die Signale angegeben, die nach Abzug des LM-Spektrums erhalten bleiben. Die Zahlenwerte beziehen sich auf Wellenzahlen (cm⁻¹). Die Messung und Bearbeitung der Spektren erfolgte durch *Herrn Schmock*.

RR-Spektren wurden an einem *Jobin Yvon Labram HR 800* aufgenommen. Es werden nur die Signale angegeben, die nach Abzug des LM-Spektrums erhalten bleiben. Die Werte sind in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben. Die Messung und Bearbeitung der Spektren erfolgte durch *Herrn Dr. Weller*.

EPR-Spektren wurden in CH₂Cl₂ oder einer Mischung aus CH₂Cl₂/CHCl₃ 1.2/1 an einem *Bruker Spin R ESP 300 E* im X-Band (ca. 9.2 GHz) bei 4-6 K, 30 K und RT aufgenommen. Als Kryostat wurde ein *Oxford 900* verwendet. Die Messung, Bearbeitung und Auswertung der Spektren erfolgte durch *Herrn Dr. Burghaus*.

HFEPR-Spektren wurden von *Herrn Dr. Krzystek* (NHMFL, Florida State University) von Substanzen in Pulverform, als KBr-Pressling oder in CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Multifrequenz-Experimente wurden an der dortigen *MF-EMR-Anlage* mit 17-Tesla supraleitendem Magneten *Teslatron* von *Oxford Instruments* durchgeführt.^[141]

SQUID-Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer *Quantum Design MPMS R2* durchgeführt. Als Probenhalter wurden Gelatinekapseln verwendet. Diamagnetische Korrekturfaktoren wurden mittels Pascalkonstanten errechnet.

Mößbauer-Spektren wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Herrn Prof. Ph.D. Krüger* durch *Herrn Dr. Kelm* (TU Kaiserslautern) von Substanzen in Pulverform durchgeführt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem *Stoe IPDS-I* (Abtastungsmodus ϕ -scans) oder *Stoe IPDS-2* (Abtastungsmodus ω -scans) bei 193 K durchgeführt (Strahlung: Mo-K α , 0.71073 Å). Die Strukturen wurden mithilfe der Programmpakete SHELXS^[142] und SHELXL^[143] gelöst und verfeinert. Für als vorläufig gekennzeichnete Kristalldaten sind die Verfeinerungen konvergiert, jedoch sind noch Verbesserungen des Datensatzes durch eine genauere Beschreibung des eingelagerten Lösungsmittels oder eventuellen Fehlordnungen zu erwarten.

Massenspektren (MS) wurden als MALDI-TOF-Spektren (matrix-assisted LASER desorption-ionisation) an einem *Bruker Biflex IV* mit 2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonitril als Matrix aufgenommen. Hochaufgelöste Massenspektren wurden von *Herrn Dr. Linne* (MALDI) oder von *Herrn Steinbach* als ESI-Spektren (electron spray ionisation) an einem *Finnigan LTQ FT* oder einem *Finnigan TSQ 700* Spektrometer gemessen. Die detektierten Ionenmassen werden in m/z (Masse zu Ladung) angegeben. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit, die Isotopenmuster stehen in Einklang mit den berechneten natürlichen Isotopenverteilungen.

Dünnschichtchromatographie (DC) wurde an Aluminiumoxid-Fertigfolien *Aluminiumoxid Polygram® Alox N/UV₂₅₄* der Fa. *Macherey-Nagel* durchgeführt.

Säulenchromatographie (SC) erfolgte an neutralem Aluminiumoxid (0.05-0.15 mm, pH 7, Aktivität III oder V) der Fa. *Fluka*.

Lösungsmittel für Reaktionen und Chromatographie wurden durch Destillation gereinigt. Für Reaktionen unter Inertgasatmosphäre wurden nach Standardverfahren absolutierte (abs.) Lösungsmittel verwendet. Aufarbeitungen wurden mit ionenausgetauschtem Wasser durchgeführt.

Reaktionen unter sauerstofffreier und/oder wasserfreier Atmosphäre wurden in ausgeheizten Kolben mit Mehrwegehahntechnik unter Argonatmosphäre ausgeführt. Lösungsmittel und Reagenzien wurden im Argongegenstrom oder durch ein Septum mittels Spritzen transferiert.

4.3 Ausgangsverbindungen

Die eingesetzten kommerziell erhältlichen Ausgangsprodukte wurden von den Firmen *Acros*, *Aldrich* und *Merck* bezogen und wurden, soweit nicht anders vermerkt, ohne Vorreinigung eingesetzt.

Die Vorstufen, die nach unveränderten Literaturvorschriften dargestellt wurden, sind nachfolgend mit Verweis auf die Literaturstelle der Synthesevorschrift erwähnt:

- 3,4-Diethylpyrrol (**18**)^[144]
- 3-Methyl-4-ethylpyrrol (**28**)^[6,145]
- 3,4-Dimethylpyrrol^[146]
- 3,3',4,4'-Tetraethyl-5,5'-diformyl-2,2'-bipyrrol (**17**)^[147]
- 3,3'-Diethyl-4,4'-dimethyl-5,5'-diformyl-2,2'-bipyrrol^[148]
- 3,3',4,4'-Tetramethyl-5,5'-diformyl-2,2'-bipyrrol^[19, 147]
- 3,3'-Diethyl-4,4'-diethyl-2,2'-bipyrrol (**81**)^[148]

Folgende Verbindung war bereits im Arbeitskreis vorhanden:

- Bis(3,4-diethyl-5-formyl-2-pyrrolyl)-sulfid (**82**)^[77]

4.4 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AA)

4.4.1 AAla: Darstellung von 3,3',4,4',8,8',9,9'-octaalkylsubstituierten (μ -Oxido)-bis[(2,2'-bidipyrinato)eisen(III)]-Komplexen

3,4-Dialkylpyrrol (0.81 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre mit einer Lösung von 3,4,6,7-Tetraalkyl-2,8-diformyl-5-bipyrrol (0.33 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (15 mL) zusammengegeben und anschließend mit POCl_3 (0.25 mL, 2.723 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 20 min bei RT gerührt, wobei eine vom Substitutionsmuster abhängige Farbänderung eintritt. Zum Reaktionsgemisch wird an Luft NEt_3 (2.0 mL) zugegeben und sofort mit einem Gemisch einer $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3$ -Suspension (25 g einer 4/1-Mischung in 250 mL abs. Dioxan, davon 3 mL) und Dioxan (60 mL) ausgeschüttelt bis ein Farbumschlag zu hellbraun zu erkennen ist. Sofort darauf wird CH_2Cl_2 (150 mL) und verd. NaOH-Lösung (2 M, 50 mL) dazugegeben und erneut extrahiert bis die Farbe der organischen Phase orange-braun wird. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die organische Phase ein weiteres Mal mit verd. NaOH-Lösung (50 mL) und ein Mal mit Wasser (50 mL) gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Natriumsulfat (ca. 75 g) getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird zügig chromatographiert [ammoniakalisches Aluminiumoxid V (15% NH_3 konz.), Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan}$ 1/2, CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 1/1, Et_2O , jeweils ca. 100 mL], wobei das saubere Produkt als zweite, braune Fraktion nach dem freien Liganden eluiert.

4.4.2 AAlb: Darstellung von 3,3',4,4',8,8',9,9'-octaalkylsubstituierten (μ -Oxido)-bis[(2,2'-bidipyrinato)eisen(III)]-Komplexen aus den entsprechenden Chlorido-Verbindungen

Beim Ausschütteln einer Lösung von Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaalkyl-2,2'-bidipyrinato)-eisen(III) (ca. 20 mg) in CH_2Cl_2 (50 mL) mit halbkonzentrierter NaOH-Lösung (2 x 50 mL) erhält man nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und Einengen am Rotationsverdampfer das gewünschte Produkt als kristallinen Feststoff.

4.4.3 AAla: Darstellung von 3,3',4,4',8,8',9,9'-octaalkylsubstituierten Chlorido-(2,2'-bidipyrinato)eisen(III)-Komplexen

3,4-Dialkylpyrrol (0.81 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre mit einer Lösung von 5,5'-Diformyl-3,3',4,4'-tetraalkylbipyrrol (0.33 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (15 mL) versetzt. Dazu wird POCl_3 (0.25 mL, 2.723 mmol) gegeben, wobei ein Farbumschlag von gelb nach violett erfolgt. Das Reaktionsgemisch wird 20 min bei RT gerührt bis die Farbe sich zu blau-grün verändert hat. Zum Reaktionsgemisch wird an Luft NEt_3 (2.0 mL) zugegeben und sofort mit einem Gemisch einer $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3$ -Suspension (25 g einer 4/1-Mischung in 250 mL abs. Dioxan, davon

3 mL) und Dioxan (60 mL) ausgeschüttelt bis ein Farbumschlag zu hellbraun zu erkennen ist. Sofort darauf wird CH_2Cl_2 (150 mL) und verd. NH_3 -Lösung (2 M, 50 mL) dazugegeben und erneut extrahiert bis die Farbe der organischen Phase orange-braun wird. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die organische Phase ein weiteres Mal mit verd. NH_3 -Lösung (50 mL) und ein Mal mit Wasser (50 mL) gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Natriumsulfat (ca. 75 g) getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird mehrfach durch Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan sowie aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/i\text{PrOH}$ gereinigt, wobei das CH_2Cl_2 am Rotationsverdampfer bei 400 mbar abdestilliert, die n -Hexan- bzw. $i\text{PrOH}$ -Suspension abfiltriert und der Filtrückstand mehrmals mit n -Hexan gewaschen wird. Nach Trocknen am Hochvakuum erhält man das Produkt als schwarzen kristallinen Feststoff.

4.4.4 AAllb: Darstellung von 3,3',4,4',8,8',9,9'-octaalkylsubstituierten Chlorido-(2,2'-bidipyrinato)eisen(III)-Komplexen aus den entsprechenden μ -Oxido-Verbindungen

Der entsprechende μ -Oxido-Komplex wird (ca. 10 mg) unter Inertgasatmosphäre in ca. 10 mL frisch destilliertem abs. Pentan gelöst. Dazu werden 5 Tropfen frisch destilliertes TMS-Cl gegeben und bei RT für 20 min gerührt. Das Rohprodukt fällt dabei als schwarz-brauner Niederschlag aus der Lösung aus. Dieser wird in einer Umkehrfritte abfiltriert, mit 10 mL abs. Pentan gewaschen und am HV getrocknet. Anschließend wird der Feststoff an Luft in 10 mL CH_2Cl_2 aufgenommen, mit 10 mL n -Hexan versetzt und am Rotationsverdampfer umkristallisiert. Nach erneuter Wäsche mit n -Hexan erhält man das Produkt als schwarzen Feststoff.

4.4.5 AAlll: Darstellung von 3,3',4,4',8,8',9,9'-octaalkylsubstituierten Iodido-(2,2'-bidipyrinato)eisen(III)-Komplexen

Eine Mischung aus dem jeweiligen Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaalkyl-2,2'-bidipyrinato)-eisen(III) (0.17 mmol) und NaI (1.10 g, 12.7 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre mit abs. Aceton (15 mL) versetzt und zur vollständigen Lösung einmal zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene rot-braune Lösung wird für 3 h bei RT gerührt. Die Lösung wird anschließend an Luft filtriert und zur Trockne eingedunstet. Das Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 (20 mL) aufgenommen, erneut filtriert und mit Wasser (2 x 50 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und nach Zugabe von n -Hexan (10 mL) am Rotationsverdampfer auf 1/5 des Volumens eingedunstet. Das Produkt fällt daraufhin als schwarzer kristalliner Feststoff aus, der abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet wird.

4.4.6 AAIV: Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-octaalkylsubstituierten Chlorido-(10-oxacorrolato)eisen(III)-Komplexen

Der nach AAI dargestellte μ -Oxido-Komplex wird ohne chromatographische Reinigung direkt weiter umgesetzt. Das Rohprodukt wird dazu unter Inertgasatmosphäre mit trockenem AgNO_3 (ca. 12 Äq) versetzt, in abs. AN (15 mL) gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird das LM im HV entfernt und das Produkt säulenchromatographisch (Alox III, neutral, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan 1/2, 1/1, 1/0) gereinigt. Der als braune Fraktion erhaltene Oxacorrolato-Komplex wird schließlich aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan sowie $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ durch allmähliches Verringern des CH_2Cl_2 -Gehaltes am Rotationsverdampfer umkristallisiert und als kristallines Produkt mehrfach mit Hexan bzw. Aceton gewaschen. Man erhält einen schwarzen Feststoff.

4.4.7 AAV: Darstellung von 2,3,7,8,12,13,17,18-octaalkylsubstituierten Iodido-(10-oxacorrolato)eisen(III)-Komplexen

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaalkyl-10-oxacorrolato)eisen(III) wird in CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst und mit halbkonzentrierter NaOH-Lösung (2-3 x 20 mL) ausgeschüttelt. Die vollständige Umsetzung zum entsprechenden μ -Oxido-Komplex ist am Farbumschlag nach moosgrün zu erkennen. Die organische Phase wird anschließend mit einer halbkonzentrierten wässrigen KI-Lösung (3 x 20 mL) umgesetzt, die zuvor mit HClO_4 (70%, 0.1 mL) angesäuert wurde. Dabei ist ein sofortiger Farbumschlag nach weinrot zu erkennen. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in möglichst wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan umkristallisiert. Man erhält das gewünschte Produkt als schwarzen kristallinen Feststoff.

4.5 Synthesen und analytische Daten

Synthese von Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bipyrrinato)-mangan(III) (19)

3,4-Diethylpyrrol (**18**, 100 mg, 0.81 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre mit einer Lösung von 3,3',4,4'-Tetraethyl-5,5'-diformyl-2,2'-bipyrrrol (**17**, 100 mg, 0.33 mmol) in abs. CH₂Cl₂ (15 mL) versetzt. Dazu wird POCl₃ (0.25 mL, 2.723 mmol) gegeben, wobei ein Farbumschlag von gelb nach violett erfolgt. Das Reaktionsgemisch wird 20 min bei RT gerührt bis die Farbe sich zu blau-grün verändert hat. Zum Reaktionsgemisch wird an Luft NEt₃ (2 mL) zugegeben und die daraufhin violette Mischung sofort in einen mit 20 mL einer methanolischen MnCl₂-Lösung befüllten Scheidetrichter gegeben. Nach zweimaligem Schütteln unter Luftzufuhr ist ein Farbumschlag nach hellbraun zu erkennen. Sofort darauf wird CH₂Cl₂ (150 mL) und verd. NH₃-Lösung (2 M, 50 mL) dazugegeben und geschüttelt bis die Farbe der organischen Phase orange-braun wird. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die organische Phase über ca. 50 g Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird mehrfach durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan sowie aus CH₂Cl₂/*i*PrOH gereinigt, wobei das CH₂Cl₂ am Rotationsverdampfer bei 400 mbar abdestilliert, die *n*-Hexan- bzw. *i*PrOH-Suspension abfiltriert und der Filtrückstand mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen wird. Nach Trocknen am Hochvakuum erhält man das Produkt **19** als schwarzen kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 78 mg (39%)

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 80.95, 59.22, 41.95, 37.13, 32.78, 25.90, 25.49, 21.16, 13.11 (*br AB* und *s*, 18H, H3a, H3a', H4a, H4a', H6, H6', H8a, H8a', H9a, H9a'), 2.86, 1.94, 1.39 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b').

Das Signal der α-ständigen Protonen ist sehr stark verbreitert und nicht aufgelöst.

MS (MALDI-TOF): *m/z* = 598 (M⁺), 563 ([M-Cl]⁺).

MS (ESI): *m/z* = 563 ([M-Cl]⁺).

HRMS (MALDI-TOF): *m/z* = ber.: 563.2946, gef.: 563.2953 Δ = 0.7 mmu ([M-Cl]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm = 792 (m), 722 (sh m), 592 (w), 505 (m), 437 (sh m), 399 (s), 339 (m).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2959, 2927, 2866, 1588, 1555, 1481, 1461, 1418, 1401, 1340, 1298, 1273, 1237, 1179, 1147, 1122, 1097, 1054, 1020, 997, 959, 910, 877, 849, 835, 815, 737, 494.

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 494, 357, 329, 277$ ($\nu(\text{Mn-Cl})$).

HFEPR (208 GHz, 40 K, CH_2Cl_2): $D / \text{cm}^{-1} = -2.29$, $E / \text{cm}^{-1} = -0.22$.

SQUID: $\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}} = 4.89$.

Kristalldaten: $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{MnCl}$, 599.13, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.6984(14)$, $b = 12.6769(15)$, $c = 13.691(2)$ Å, $\alpha = 94.718(16)$, $\beta = 108.187(17)$, $\gamma = 94.077(16)^\circ$, $V = 1585.4(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.26 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 0.529 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.049$, $wR = 0.121$.

Synthese von Fluorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)-mangan(III) (20)

Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)mangan(III) (**19**, 100 mg, 0.17 mmol) wird in CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst und mit halbkonzentrierter wässriger KF-Lösung (20 mL) umgesetzt. Nach 2 weiteren Extraktionen wird die organische Phase abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und nach Filtration bis zur Trockne eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird in möglichst wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ umkristallisiert. Man erhält das gewünschte Produkt als schwarzen kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 77 mg (92%).

¹H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 76.49, 51.10, 39.77, 32.16, 31.48, 19.28, 18.92, 17.89, 11.16$ (*br AB* und *s*, 18H, H3a, H3a', H4a, H4a', H6, H6', H8a, H8a', H9a, H9a'), 2.54, 1.52 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b').

Das Signal der α -ständigen Protonen ist sehr stark verbreitert und nicht aufgelöst.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 563$ ($[\text{M-F}]^+$).

HRMS (ESI): $m/z = \text{ber.: } 563.2941$, $\text{gef.: } 563.2950$ $\Delta = 0.9 \text{ mmu}$ ($[\text{M-F}]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 788$ (m), 726 (sh m), 590 (w), 504 (m), 434 (m), 399 (s), 333 (sh m).

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2960, 2927, 2868, 1717, 1586, 1555, 1459, 1418, 1400, 1337, 1296, 1273, 1234, 1177, 1145, 1120, 1053, 1018, 994, 957, 876, 834, 814, 778, 734, 687, 537, 492, 445$ ($\nu(\text{Mn-F})$), 422.

SQUID: $\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}} = 4.80$.

Kristalldaten: $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{FMnN}_4\text{Mn}$, 582.67, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.529(13)$, $b = 12.713(4)$, $c = 13.56(3)$ Å, $\alpha = 83.8(2)$, $\beta = 69.9(2)$, $\gamma = 87.58(15)^\circ$, $V = 1533(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.262 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 0.465 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.0749$, $wR = 0.1739$.

Synthese von Bromido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)-mangan(III) (21)

Eine Mischung aus Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)mangan(III) (**19**, 100 mg, 0.17 mmol) und LiBr (1.10 g, 12.7 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre mit abs. CH₂Cl₂ (15 mL) versetzt und für 1 h im Ultraschallbad behandelt. Die rot-braune Lösung wird anschließend für 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf 1/5 des Volumens eingengt und die Lösung zur Abtrennung von überschüssigem LiBr bzw. LiCl an Luft filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser (3 x 50 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und nach Zugabe von *n*-Hexan (10 mL) am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Nach Waschen des Rückstands mit *n*-Hexan und Trocknen am Hochvakuum erhält man das Produkt **21** als schwarzen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 105 mg (98%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 82.2, 61.91, 43.65, 37.65, 32.55, 28.97, 22.21, 14.04 (*br AB* und *s*, 18H, H3a, H3a', H4a, H4a', H6, H6', H8a, H8a', H9a, H9a'), 3.18, 2.26, 1.75 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b').

Das Signal der α -ständigen Protonen ist sehr stark verbreitert und nicht aufgelöst.

MS (MALDI-TOF): m/z = 643 ([M+H]⁺), 563 ([M-Br]⁺).

MS (ESI): m/z = 563 ([M-Br]⁺).

HRMS (MALDI-TOF): m/z = ber.: 563.2946, gef.: 563.2923 Δ = -2.3 mmu ([M-Br]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 796 (m), 728 (sh m), 595 (w), 509 (m), 440 (sh m), 399 (s), 344 (m).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2961, 2927, 2866, 1588, 1554, 1481, 1461, 1418, 1401, 1371, 1339, 1297, 1272, 1236, 1178, 1146, 1121, 1096, 1053, 1020, 996, 959, 910, 877, 849, 835, 814, 737, 492.

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 492, 354, 327, 249 (ν (Mn-Br)).

HFEPR (312 GHz, 20 K, CH₂Cl₂): D / cm⁻¹ = -1.40, E / cm⁻¹ = -0.084.

SQUID: μ_{eff}/μ_B = 4.85.

Kristalldaten: C₃₄H₄₄N₄MnBr, 643.58, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 9.5593(13), b = 12.7848(16), c = 13.7810(17) Å, α = 94.264(15), β = 106.211(15), γ = 98.236(15)°, V = 1589.0(4) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.34 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 1.70 cm⁻¹, R = 0.057, wR = 0.160.

Synthese von Iodido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)-mangan(III) (22)

Eine Mischung aus Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)mangan(III) (**19**, 100 mg, 0.17 mmol) und NaI (1.10 g, 12.7 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre mit abs. Aceton (15 mL) versetzt und zur vollständigen Lösung für 1 h im Ultraschallbad behandelt. Die so erhaltene rot-braune Lösung wird für eine weitere Stunde bei RT gerührt. Die Lösung wird anschließend an Luft filtriert und zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ (20 mL) aufgenommen, erneut filtriert und mit Wasser (3 x 50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat, Filtration und Zugabe von *n*-Hexan (10 mL) wird die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt. Nach Waschen des Rückstands mit *n*-Hexan und Trocknen am Hochvakuum erhält man das Produkt **22** als schwarzen, kristallinen Feststoff. Ausbeute: 103 mg (88%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 83.78, 65.82, 46.32, 39.01, 32.88, 23.27, 15.18 (*br AB* und *s*, 18H, H3a, H3a', H4a, H4a', H6, H6', H8a, H8a', H9a, H9a'), 3.46, 2.54, 2.00 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b').

Das Signal der α -ständigen Protonen ist sehr stark verbreitert und nicht aufgelöst.

MS (MALDI-TOF): m/z = 563 ([M-I]⁺).

MS (ESI): m/z = 563 ([M-I]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 803 (m), 736 (sh m), 600 (w), 511 (m), 396 (s), 358 (sh m).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2961, 2927, 2868, 1587, 1555, 1481, 1460, 1418, 1401, 1375, 1337, 1297, 1273, 1233, 1177, 1146, 1121, 1099, 1053, 1019, 994, 962, 876, 849, 834, 814, 735, 493.

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 448, 357, 241 ($\nu(\text{Mn-I})$), 168.

HFEPR (302 GHz, 6 K, Feststoff): D / cm⁻¹ = +0.45, E / cm⁻¹ = 0.

SQUID: $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 4.86$.

Kristalldaten: C₃₄H₄₄N₄MnI, 691.48, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.6255(12)$, $b = 12.7241(17)$, $c = 14.1634(18)$ Å, $\alpha = 95.102(16)$, $\beta = 103.124(15)$, $\gamma = 99.956(16)^\circ$, $V = 1649.00(95)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.39$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 1.364 cm⁻¹, $R = 0.032$, $wR = 0.078$.

Synthese von Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)-eisen(III) (25)

Die Darstellung erfolgt nach AAllb unter Verwendung von 3,4-Diethylpyrrol (**18**, 100 mg, 0.81 mmol) und 5,5'-Diformyl-3,3',4,4'-tetraethylbipyrrol (**17**, 100 mg, 0.33 mmol).

Bei der Verwendung von abs. Aceton statt abs. Dioxan konnte unter sonst identischen Bedingungen in einem Fall ausschließlich Chlorido-(10-acetyl-3,4,7,8,12,13,17,18-octaethylcorrolato)eisen (**27**) als Produkt erhalten werden. Dessen Reinigung erfolgt durch mehrfaches Ausfällen der Verunreinigung aus einer CH₂Cl₂-Lösung durch Zugabe von Et₂O.

Analytische Daten von Verbindung OEBDPFeCl [25, Ausbeute: 84 mg (42%)]

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 77.18, 54.23 (*br AB*, 4H, H4a, H4a'), 47.13, 44.74 (*br AB*, 4H, H9a, H9a'), 43.65, 41.73 (*br AB*, 4H, H8a, H8a'), 36.92 (*br s*, 2H, H6, H6'), 33.97, 30.79 (*br AB*, 4H, H3a, H3a'), 5.84 (*br s*, 6H, H4b, H4b'), 4.94 (*br s*, 6H, H8b, H8b'), 4.64 (*br s*, 6H, H3b, H3b'), 3.43 (*br s*, 6H, H9b, H9b').

Das Signal der α -ständigen Protonen wird überlagert von den Methylsignalen und ist aufgrund der starken Verbreiterung nicht aufgelöst.

HRMS (MALDI-TOF): m/z = ber.: 599.2604, gef.: 599.2605; Δ = -0.18 mmu (M⁺).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 564.2910, gef.: 564.2908; Δ = -0.20 mmu ([M-Cl]⁺).

UV-Vis-NIR λ / nm (ϵ / l mol⁻¹ cm⁻¹) =

[CH₂Cl₂]: 398 (39834), 812 (7428), 1202 (451), 1404 (533).

[Aceton]: 392 (41334), 808 (7172), 1204 (468), 1402 (523).

[AN]: 394 (39112), 806 (6988), 1200 (458), 1404 (522).

[MeOH]: 392 (41317), 746 (10823), 1132 (321), 1290 (258).

[Pyridin]: 422 (40349), 754 (11726), 1140 (266), 1392 (120).

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 453, 415, 360, 287 (ν (Fe-Cl)), 225, 172, 123.

EPR (9.2246 GHz, 30 K, CH₂Cl₂): g_1 = 7.01, g_2 = 4.89, g_3 = 1.93.

EPR (9.2261GHz, 4K, CH₂Cl₂): g_1 = 7.12, g_2 = 4.87, g_3 = 1.93.

Mößbauer (α -Fe, RT): δ_{iso} = 0.16 mm s⁻¹, ΔE_Q = 3.08 mm s⁻¹;

δ_{iso} = 0.12 mm s⁻¹, ΔE_Q = 0.52 mm s⁻¹.

Mößbauer (α -Fe, 70 K): δ_{iso} = 0.25 mm s⁻¹, ΔE_Q = 3.01 mm s⁻¹;

δ_{iso} = 0.24 mm s⁻¹, ΔE_Q = 3.57 mm s⁻¹;

δ_{iso} = 0.14 mm s⁻¹, ΔE_Q = 0.47 mm s⁻¹.

SQUID: μ_{eff}/μ_B (GZ) = 3.57;

$$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} (\text{ang. Z.}) = 6.13;$$

$$\Delta E_{\text{ang.Z-GZ}} = 428 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Werte sind als vorläufig anzusehen, da eine Datenanpassung mit besserem Modell noch aussteht.

Kristalldaten: a) $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{FeCl}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.1355(11)$, $b = 13.9815(15)$, $c = 24.515(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 99.076(14)$, $\beta = 90.027(15)$, $\gamma = 111.215(12)^\circ$, $V = 3191.7(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.249 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 0.585 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0440$, $wR = 0.1095$.

b) $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{FeCl}$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ $a = 26.094(5)$, $b = 10.135(5)$, $c = 24.501(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.000(5)$, $\beta = 99.749(5)$, $V = 6386(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{calc}} = 1.248 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 0.584 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0554$, $wR = 0.1308$.

Analytische Daten von Verbindung AcCorFeCl [27, Ausbeute: 9 mg (4%)]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 178.53$ (*br s*, 2H, H5), 30.84, 25.02, 20.37, 18.36, 16.01, -0.50, -2.91, -5.87 (*br AB* 16H, H2a, H3a, H7a, H8a, H12a, H13a, H17a, H18a), 1.10, -0.72 (*m und br s*, 24 H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b), -20.36 (*br s*, 3 H, $\text{CH}_3(\text{Acetyl})$).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 617$ ($[\text{M-Cl}]^+$).

HRMS (ESI): $m/z = \text{ber.}: 617.2943$, $\text{gef.}: 617.2950$, $\Delta = 0.7 \text{ mmu}$ ($[\text{M-Cl}]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 795$ (v w), 627 (v w), 508 (sh w), 376 (s), 342 (sh s).

Kristalldaten: $\text{C}_{37}\text{H}_{45}\text{ClFeN}_4\text{O}$, 653.09, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.322(2)$, $b = 11.958(2)$, $c = 16.283(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.03(2)$, $\beta = 103.38(2)$, $\gamma = 99.94(2)^\circ$, $V = 1840.3(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.179 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 0.514 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0859$, $wR = 0.1817$.

Synthese von μ -Oxido-bis[(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)-eisen(III)] (26)

a) Eine Lösung von Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) (**25**, 100 mg, 0.17 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) wird an Aluminiumoxid (neutral, 5% NH_3 konz.) chromatographiert (Laufmittel: CH_2Cl_2). Nach der ersten, violetten Fraktion, die den freien Liganden **24** enthält, erscheint das gewünschte Produkt als orange-braune Lösung. Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer liefert den oxidoverbrückten Eisenkomplex **26** als schwarzen Feststoff.

b) Beim Ausschütteln einer Lösung von Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) (**25**, 100 mg, 0.17 mmol) in CH_2Cl_2 (100 mL) mit halbkonzentrierter NaOH-Lösung (100 mL) erhält man nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und Einengen am Rotationsverdampfer das gewünschte Produkt **26** als kristallinen Feststoff.

c) Die direkte Darstellung des oxidoüberbrückten Komplexes **26** ohne vorherige Isolierung der einkernigen Chlorido-Verbindung **25** gelingt nach AAI. Hierbei werden 3,4-Diethylpyrrol (**18**, 100 mg, 0.81 mmol) sowie 5,5'-Diformyl-3,3',4,4'-tetraethyl-2,2'-bipyrrol (**17**, 100 mg, 0.33 mmol) für die Ligandensynthese verwendet.

Ausbeute: a) 78 mg (81%)

b) 96 mg (99%)

c) 20 mg (21%)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 11.90 (*br s*, 4H, H10, H10'), 8.05 (*br s*, 4H, H6, H6'), 7.98, 6.03 (*br AB*, 8H, H8a, H8a'), 7.14, 6.14 (*br AB*, 8H, H4a, H4a'), 5.17, 4.66 (*br AB*, 8H, H9a, H9a'), 5.09, 4.28 (*br AB*, 8H, H3a, H3a'), 1.49 (*br s*, 12H, H4b, H4b'), 1.35 (*br s*, 24H, H8b, H8b', H3b, H3b'), 1.28 (*br s*, 12H, H9b, H9b').

MS (ESI): m/z = 1145 (M^+), 564 ($[M-OEBDPFeO]^+$).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 1145.5853, gef.: 1145.5873, Δ = 0.20 mmu ($[M+H]^+$).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 798 (m), 733 (w), 446 (sh s), 399 (s), 375 (sh s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2961, 2928, 2867, 1592, 1562, 1450, 1415, 1396, 1273, 1232, 1176, 1147, 1119, 1055, 1016, 991, 957, 878, 852, 830, 815 ($\nu(\text{Fe-O-Fe})$), 777, 482.

Mößbauer (α -Fe, RT): δ_{iso} = 0.26 mm s⁻¹, ΔE_Q = 0.83 mm s⁻¹.

Kristalldaten (vorläufig): C₆₈H₈₈N₈Fe₂O, 1089.12, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 16.3678(18), b = 18.600(2), c = 24.364(4) Å, α = 76.130(16), β = 82.569(15), γ = 72.393(13)°, V = 6850.8(15) Å³, Z = 4, ρ_{calc} = 1.056 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.463 mm⁻¹, R = 0.0739, wR = 0.1743.

Synthese von Chlorido-(8,8'-dimethyl-3,3',4,4',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) (**29**) und Chlorido-(8,9'-dimethyl-3,3',4,4',8',9-hexa-ethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) (**30**)

Die Synthese erfolgt gemäß einer Variation von AAIb, wobei die Ligandensynthese unter kinetischer Kontrolle bei ca. -78 bis -5 °C durchgeführt wurde.

Dazu werden 106 mg 3-Ethyl-4-methyl-pyrrol (**28**, 0.97 mmol) und 132 mg 3,3',4,4'-Tetraethyl-5,5'-diformyl-2,2'-bipyrrol (0.44 mmol) in 22 mL abs. DCM gelöst, auf -78 °C gekühlt und unter Schutzatmosphäre 0.25 mL POCl₃ (2.72 mmol) zugegeben. Die Mischung wird für 40 min gerührt, wobei die Temperatur langsam auf -40 °C angehoben wird. Anschließend wird auf -5 °C erhöht und weitere 20 min gerührt. Nach Zugabe von 2.0 mL NEt₃ (14.5 mmol) erfolgt die Umsetzung mit der FeCl_{2/3}-Suspension sowie die weitere Aufarbeitung nach AAIb. Man erhält eine Mischung aus Chlorido-(8,8'-dimethyl-3,3',4,4',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) (**29**) und Chlorido-(8,9'-dimethyl-3,3',4,4',8',9-hexaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) (**30**). Aus

diesem Grund beziehen sich die folgenden analytischen Daten immer auf die Mischung einer anhand von NMR- und Kristallstrukturdaten abgeschätzten Zusammensetzung von 6/1.

Eine weitere Anreicherung von **29** ist durch wiederholte Umkristallisation aus CH₂Cl₂/*i*PrOH möglich, jedoch mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden.

Ausbeute: 75 mg (30%)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ_{29} = 77.28 (s, 6H, H8a, H8a'), 76.38, 55.11 (*br AB*, 4H, H4a, H4a'), 45.34, 42.06 (*br AB*, 4H, H9a, H9a'), 36.61 (*br s*, 2H, H6, H6'), 33.91, 30.78 (*br AB*, 4H, H3a, H3a'), 5.73 (*br s*, 6H, H4b, H4b'), 4.54 (*br s*, 6H, H3b, H3b'), 3.56 (*br s*, 6H, H9b, H9b'). δ_{30} = 79.04 (s, 3H, H8a), 76.86, 56.03 (*br AB*, 4H, H4a, H4a'), 50.45 (s, 3H, H9a'), 46.90, 44.15 (*br AB*, 2H, H9a), 44.42, 41.32 (*br AB*, 2H, H8a'), 36.61 (*br s*, 2H, H6, H6'), 34.45, 31.32 (*br AB*, 4H, H3a, H3a'), 5.81 (*br s*, 6H, H4b, H4b'), 4.99 (*br s*, 3H, H8b'), 4.57 (*br s*, 6H, H3b, H3b'), 3.50 (*br s*, 3H, H9b).

Das Signal der α -ständigen Protonen wird überlagert von den Methylsignalen und ist aufgrund der starken Verbreiterung nicht aufgelöst.

MS (MALDI-TOF): m/z = 571 (M⁺), 536 ([M-Cl]⁺).

HRMS (MALDI-TOF): m/z = ber.: 536.2602, gef.: 536.2611, Δ = 0.9 mmu ([M-Cl]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 802 (m), 737 (sh w), 388 (s).

EPR (9.2275 GHz, 4K, CH₂Cl₂): g_1 = 6.93, g_2 = 4.91, g_3 = 1.93.

Kristalldaten (vorläufig): C₃₂H₄₀N₄FeCl, 571.98, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, a = 9.1610(18), b = 12.696(3), c = 13.289(3) Å, α = 93.96(3), β = 105.78(3), γ = 96.06(3)°, V = 1471.3(5) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.291 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.631 mm⁻¹, R = 0.0729, wR = 0.1721.

Synthese von Bromido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)-eisen(III) (31)

Eine Mischung aus Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) (**25**, 100 mg, 0.17 mmol) und LiBr (1.10 g, 12.7 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre mit abs. CH₂Cl₂ (5 mL) sowie abs. *i*PrOH (15 mL) versetzt und zur vollständigen Lösung einmal zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene rot-braune Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf 1/5 des Volumens eingeeengt, woraufhin das Produkt als schwarzer kristalliner Feststoff ausfällt. Das Rohprodukt wird an Luft filtriert und mehrfach mit *i*PrOH gewaschen. Der Filtrerrückstand wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, mit Wasser (2 x 50 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und nach Zugabe von *n*-Hexan (10 mL) am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt. Nach Waschen des Rückstands mit *n*-Hexan und Trocknen am Hochvakuum erhält man das Produkt **31** als schwarzen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 101 mg (94%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 82.35, 54.71 (*br AB*, 4H, H4a, H4a'), 49.15, 45.82 (*br AB*, 4H, H9a, H9a'), 39.27, 38.46 (*br AB*, 4H, H8a, H8a'), 38.87 (*br s*, 2H, H6, H6'), 33.64, 29.61 (*br AB*, 4H, H3a, H3a'), 5.80 (*br s*, 6H, H4b, H4b'), 4.72 (*br s*, 6H, H8b, H8b'), 4.47 (*br s*, 6H, H3b, H3b'), 3.24 (*br s*, 6H, H9b, H9b'), -14.04 (*br s*, 2H, H10, H10').

MS (ESI): m/z = 564 ([M-Br]⁺).

HRMS (MALDI-TOF): m/z = ber.: 643.2099, gef.: 643.2137; Δ = -3.8 mmu (M⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 806 (m), 753 (w), 637 (sh w), 514 (sh m), 386 (s).

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 455, 413, 361, 289, 253 ($\nu(\text{Fe-Br})$), 192.

EPR (9.2241 GHz, 30 K, CH₂Cl₂): g_1 = 6.75, g_2 = 5.18, g_3 = 1.96.

EPR (9.2212 GHz, 4K, CH₂Cl₂): g_1 = 6.65, g_2 = 5.13, g_3 = 1.97.

Mößbauer (α -Fe, RT): δ_{iso} = 0.15 mm s⁻¹, ΔE_Q = 3.35 mm s⁻¹;

δ_{iso} = 0.15 mm s⁻¹, ΔE_Q = 0.54 mm s⁻¹.

Mößbauer (α -Fe, 30 K): δ_{iso} = 0.13 mm s⁻¹, ΔE_Q = 3.44 mm s⁻¹.

SQUID: μ_{eff}/μ_B = 3.56.

Der Wert ist als vorläufig anzusehen, da eine Datenanpassung mit besserem Modell noch aussteht.

Kristalldaten: a) C₃₄H₄₄N₄FeBr, 644.49, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 9.5707(11), b = 12.7639(15), c = 13.8278(17) Å, α = 94.097(14), β = 106.215(14), γ = 98.408(14)°, V = 1336.29(17) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.343 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 1.756 mm⁻¹, R = 0.0373, wR = 0.0814, 0.1361.

Synthese von Iodido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)-eisen(III) (32)

Ausgehend von Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) (**25**, 100 mg, 0.17 mmol) erhält man nach AAlII den entsprechenden Iodido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III)-Komplex (**32**).

Ausbeute: 94 mg (80%).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 87.88, 59.59 (*br AB*, 4H, H4a, H4a'), 54.48, 50.82 (*br AB*, 4H, H9a, H9a'), 40.39 (*br s*, 2H, H6, H6'), 40.09, 38.68 (*br AB*, 4H, H8a, H8a'), 34.63, 30.76 (*br AB*, 4H, H3a, H3a'), 6.28 (*br s*, 6H, H4b, H4b'), 5.13 (*br s*, 6H, H8b, H8b'), 4.67 (*br s*, 6H, H3b, H3b'), 3.55 (*br s*, 6H, H9b, H9b'), -20.09 (*br s*, 2H, H10, H10').

MS (MALDI-TOF): m/z = 564 ([M-I]⁺).

MS (ESI): m/z = 564 ([M-I]⁺).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 832 (\text{m}), 765 (\text{w}), 653 (\text{sh w}), 521 (\text{sh s}), 397 (\text{s})$.

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 477, 453, 439, 419, 360, 343, 242 (\nu(\text{Fe-I})), 170, 154, 131$.

EPR (9.2246 GHz, 30 K, CH_2Cl_2): $g_1 = 6.74, g_2 = 5.20, g_3 = 1.96$.

EPR (9.2242GHz, 4K, CH_2Cl_2): $g_1 = 6.62, g_2 = 5.15, g_3 = 1.97$.

Mößbauer ($\alpha\text{-Fe}$, RT): $\delta_{\text{iso}} = 0.14 \text{ mm s}^{-1}, \Delta E_{\text{Q}} = 3.50 \text{ mm s}^{-1}$.

SQUID: $\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}} = 4.00$.

Der Wert ist als vorläufig anzusehen, da eine Datenanpassung mit besserem Modell noch aussteht.

Kristalldaten: $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{FeI}$, 691.48, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.6743(12)$, $b = 12.6755(17)$, $c = 14.1221(16) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.690(15)$, $\beta = 104.053(14)$, $\gamma = 99.440(15)^\circ$, $V = 1643.7(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.397 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 1.426 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0396$, $wR = 0.0874$.

**Synthese von Cäsium-Difluorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrri-
nato)ferrat(III) (33) und Fluorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrri-
nato)eisen(III) (34)**

Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrri-
nato)eisen(III) (**25**, 100 mg, 0.17 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre in abs. CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst. Dazu wird eine gesättigte CsF -Lösung in abs. $i\text{PrOH}$ (3 mL) gegeben, wobei man einen sofortigen Farbumschlag von braun zu tiefgrün erkennt. Nach kurzem Durchschütteln wird vorsichtig mit abs. Pentan (30 mL) überschichtet und bei -30°C zur Kristallisation angesetzt. Nach ca. 2 Wochen wird die überstehende Mutterlauge im Argongegenstrom bei -35°C abpipettiert und die Kristalle von **33** mit abs. Pentan (2x 10 mL) gewaschen.

Da sich die Verbindung **33** in Lösung zu **34** zersetzt, beziehen sich die Analysen in Lösung immer auf Substanzgemische, die Analysen im Festkörper auf **33**. Wo eine Trennung der Signale der Einzelsubstanzen möglich ist, ist diese angegeben.

Ausbeute: 19 mg (19%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta_{\text{34}} = 66.99, 49.72, 62.66, 61.71, 55.12, 53.99, 36.79, 35.66$ (*br AB*, 16H, H3a, H3a', H4a, H4a', H8a, H8a', H9a, H9a'), 30.83 (*br s*, 2H, H6, H6'), 6.88, 6.45, 5.49, 4.50 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b').

$\delta_{\text{33}} = 40.66, 34.98, 20.37, 12.24$ (*br s*, 16H, H3a, H3a', H4a, H4a', H8a, H8a', H9a, H9a'), 2.59 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b').

Die Signale der α -ständigen Protonen beider Verbindungen, ebenso wie das Signal der meso-ständigen Protonen des Difluorido-Komplexes **33** sind aufgrund der starken Verbreiterung nicht aufgelöst.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 564$ ($[M_{34}-F]^+$).

HRMS (ESI): $m/z =$ ber.: 602.2878, gef.: 602.2863; $\Delta = 1.50$ mmu ($[M_{33}-Cs]$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} / nm = 811$ (m), 383 (s).

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu} / cm^{-1} = 491, 459$ ($\nu(Fe-F)$).

EPR (9.2260 GHz, 30 K, CH_2Cl_2): $g_1 = 7.62$, $g_2 = 4.21$, $g_3 = 1.86$.

EPR (9.2270 GHz, 4 K, CH_2Cl_2): $g_1 = 7.38$, $g_2 = 4.18$, $g_3 = 1.87$.

EPR (9.2309 GHz, 4 K, Feststoff): $g_1 = 8.10$, $g_2 = 4.25$, $g_3 = 1.85$.

Mößbauer (vorläufig) (α -Fe, RT): $\delta_{iso} = 0.14$ mm s⁻¹, $\Delta E_Q = 0.54$ mm s⁻¹.

Mößbauer (vorläufig) (α -Fe, 30 K): $\delta_{iso} = 0.38$ mm s⁻¹, $\Delta E_Q = 0.69$ mm s⁻¹.

Für die Anpassung der **SQUID**-Kurven wurde bisher noch kein geeignetes Modell gefunden.

Kristalldaten: $C_{34}H_{44}N_4FeF_2Cs \cdot 3^{2/3}CH_2Cl_2, 1/3(CH_3)_2CHOH$, 1134.28, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.392(1)$, $b = 13.326(3)$, $c = 22.236(5)$ Å, $\alpha = 93.89(3)$, $\beta = 97.93(2)$, $\gamma = 105.57(2)^\circ$, $V = 2365.7$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{calc} = 1.592$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.71 mm⁻¹, $R = 0.0630$, $wR = 0.0948$.

Synthese von Chlorido-(4,4'-Dimethyl-3,3',8,8',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) (35)

Die Synthese erfolgt gemäß AAlla, wobei μ -Oxido-bis[(4,4'-dimethyl-3,3',8,8',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III)] (**88**, 50 mg, 0.046 mmol) als Edukt eingesetzt wird. Umkristallisation aus $CH_2Cl_2/iPrOH$ liefert das saubere Produkt **35** in Form eines schwarzen Pulvers.

Ausbeute: 29 mg (69%)

¹H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 122.80$ (s, 6H, H4a, H4a'), 46.97, 44.92 (*br AB*, 4H, H9a, H9a'), 43.80, 41.00 (*br AB*, 4H, H8a, H8a'), 36.47 (*br s*, 2H, H6, H6'), 33.89, 30.34 (*br AB*, 4H, H3a, H3a'), 4.87 (*br s*, 6H, H8b, H8b'), 4.78 (*br s*, 6H, H3b, H3b'), 3.34 (*br s*, 6H, H9b, H9b').

Das Signal der α -ständigen Protonen wird überlagert von den Methylsignalen und ist aufgrund der starken Verbreiterung nicht aufgelöst.

HRMS (ESI): $m/z =$ ber.: 536.2597, gef.: 536.2598, $\Delta = 0.1$ mmu ($[M-Cl]^+$).

HRMS (MALDI-TOF): $m/z =$ ber.: 571.2291, gef.: 571.2296, $\Delta = 0.5$ mmu (M^+).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} / nm = 810$ (m), 741 (sh w), 396 (s).

EPR (9.2275 GHz, 4K, CH_2Cl_2): $g_1 = 6.78$, $g_2 = 5.15$, $g_3 = 1.96$.

Kristalldaten: $C_{32}H_{40}N_4FeCl$, 571.98, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.5141(13)$, $b = 12.1489(16)$, $c = 14.0092(19)$ Å, $\alpha = 93.679(16)$, $\beta = 109.606(15)$, $\gamma = 97.368(16)^\circ$, $V = 1502.8(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{calc} = 1.264$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.617 mm⁻¹, $R = 0.0407$, $wR = 0.1011$.

Synthese von Chlorido-(8,8',9,9'-tetraethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bidipyrrinato)eisen(III) (36)

Die Synthese erfolgt gemäß AAlla, wobei μ -Oxido-bis[(8,8',9,9'-tetraethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bidipyrrinato)eisen(III)] (**89**, 50 mg, 0.048 mmol) als Startmaterial verwendet wird. Das erhaltene Produkt **36** wird zur vollständigen Reinigung noch zweimal aus CH_2Cl_2 /Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 12 mg (22%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 121.57 (s, 6H, H4a, H4a'), 60.06 (s, 6H, H3a, H3a'), 49.87, 47.99 (br AB, 4H, H9a, H9a'), 45.87, 42.24 (br AB, 4H, H8a, H8a'), 36.76 (br s, 2H, H6, H6'), 5.04 (br s, 6H, H8b, H8b'), 3.40 (br s, 6H, H9b, H9b').

Das Signal der α -ständigen Protonen wird überlagert von den Methylsignalen und ist aufgrund der starken Verbreiterung nicht aufgelöst.

MS (MALDI-TOF): m/z = 508 ($[\text{M-Cl}]^+$).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 508.2284, gef.: 508.2284, Δ = 0.0 mmu ($[\text{M-Cl}]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} / nm = 816 (m), 751 (sh w), 396 (s).

EPR (9.2275 GHz, 4K, CH_2Cl_2): g_1 = 6.98, g_2 = 4.8, g_3 = 1.94.

Wegen starker Störungen durch Kristallisation des Lösungsmittels konnte der zweite g -Wert g_2 nicht genau bestimmt werden.

SQUID: $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ (GZ) = 3.98;

$\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ (ang. Z.) = 5.92;

$\Delta E_{\text{ang.Z-GZ}}$ = 225 cm^{-1}

Die Werte sind als vorläufig anzusehen, da eine Datenanpassung mit besserem Modell noch aussteht.

Kristalldaten: $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{FeCl}$, 543.93, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 10.2966(14), b = 16.708(2), c = 16.789(2) Å, α = 66.841(14), β = 87.343(16), γ = 81.091(16)°, V = 2623.3(6) Å³, Z = 4, ρ_{calc} = 1.377 g cm^{-3} , μ (Mo-K α) = 0.704 mm^{-1} , R = 0.0422, wR = 0.1087.

Synthese von Iodido-(8,8'-dimethyl-3,3',4,4',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrrinato)eisen(III) (37)

Die Synthese erfolgt gemäß AAll, wobei die Mischung aus Chlorido-(8,8'-dimethyl-3,3',4,4',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrrinato)eisen(III) (**29**) und Chlorido-(8,9'-dimethyl-3,3',4,4',8',9-hexaethyl-2,2'-bidipyrrinato)eisen(III) (**30**, 30 mg, 0.52 mmol) als Edukt eingesetzt wird. Da auch die Iodido-Komplexe nicht ohne dramatische Ausbeuteverluste voneinander trennbar sind, beziehen sich die folgenden analytischen Daten immer auf die Mischung.

Ausbeute: 29 mg (84%)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 84.87, 60.47 (*br AB*, 4H, H4a, H4a'), 72.98 (s, 6H, H8a, H8a'), 52.95, 49.67 (*br AB*, 4H, H9a, H9a'), 39.61 (*br s*, 2H, H6, H6'), 34.05, 30.37 (*br AB*, 4H, H3a, H3a'), 6.14 (*br s*, 6H, H4b, H4b'), 4.60 (*br s*, 6H, H3b, H3b'), 3.72 (*br s*, 6H, H9b, H9b'), -19.39 (*br s*, 6H, H10, H10').

MS (MALDI-TOF): m/z = 536 ([M-I]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 830 (m), 766 (sh w), 655 (sh w), 519 (sh m), 397 (s).

EPR (9.2260 GHz, 30 K, CH₂Cl₂): g_1 = 6.74, g_2 = 5.17, g_3 = 1.96.

Synthese von Iodido-(4,4'-Dimethyl-3,3',8,8',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrri- nato)eisen(III) (38)

Die Synthese erfolgt gemäß AAIII, wobei Chlorido-(4,4'-dimethyl-3,3',8,8',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrri-
nato)eisen(III) (**35**, 20 mg, 0.035 mmol) als Edukt eingesetzt wird.

Ausbeute: 20 mg (86%)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 141.68 (s, 6H, H4a, H4a'), 53.27, 49.89 (*br AB*, 4H, H9a, H9a'), 39.44, 38.77 (*br AB* und s, 6H, H8a, H8a', H6, H6'), 33.80, 30.17 (*br AB*, 4H, H3a, H3a'), 5.03 (*br s*, 6H, H8b, H8b'), 4.83 (*br s*, 6H, H3b, H3b'), 3.45 (*br s*, 6H, H9b, H9b'), -19.33 (*br s*, 6H, H10, H10').

MS (MALDI-TOF): m/z = 536 ([M-I]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 830 (m), 767 (sh w), 661 (sh w), 521 (sh m), 396 (s).

EPR (9.2237 GHz, 4K, CH₂Cl₂): g_1 = 6.94, g_2 = 4.91, g_3 = 1.93.

Synthese von Iodido-(8,8',9,9'-tetraethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bidipyrri- nato)eisen(III) (39)

Die Synthese erfolgt nach AAI unter Verwendung von Chlorido-(8,8',9,9'-tetraethyl-3,3',4,4'-
tetramethyl-2,2'-bidipyrri-
nato)eisen(III) (**36**, 20 mg, 0.037 mmol) als Startmaterial.

Ausbeute: 16 mg (69%)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 140.85 (s, 6H, H4a, H4a'), 63.32 (s, 6H, H3a, H3a'), 55.08, 52.05 (*br AB*, 4H, H9a, H9a'), 39.71, 38.94 (*br AB* und s, 6H, H8a, H8a', H6, H6'), 5.10 (*br s*, 6H, H8b, H8b'), 3.45 (*br s*, 6H, H9b, H9b'), -19.28 (*br s*, 6H, H10, H10').

MS (MALDI-TOF): m/z = 508 ([M-I]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 837 (m), 765 (sh w), 658 (sh w), 518 (sh m), 396 (s).

EPR (9.2266 GHz, 30K, CH₂Cl₂): g_1 = 6.79, g_2 = 5.18, g_3 = 1.96.

Umsetzung von Halogenido- und Pseudohalogenido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)metall(III) mit MeOH (Synthese von 41)

Für die Umsetzung können Chlorido-, Bromido-, Iodido- sowie Cyanato-, Thiocyanato-, und Selenocyanato-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) oder auch die Halogenido-Komplexe von Mangan **19-22** eingesetzt werden. Dabei reagieren der Iodido- und die Pseudohalogenido-Komplexe von Eisen deutlich schneller als die leichteren Halogen- und die Mangan-Verbindungen. Der jeweilige Komplex (0.02 mmol) wird an Luft mit destilliertem Methanol versetzt und für eine Woche an Luft gerührt. Verdampftes Lösungsmittel wird dabei immer wieder nachgegeben. Die Lösung wechselt innerhalb dieses Zeitraums ihre Farbe von leuchtend braun nach fluoreszierend pink. Chromatographie über Aluminiumoxid (Aktivität II, *n*-Hexan/CH₂Cl₂ 1/1) liefert den in beiden α -Positionen methoxy-substituierten freien Liganden **41**.

Ausbeute: 20 - 65%.

Die erhaltenen analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[20] überein. Der Datensatz konnte zudem um folgende Analysen erweitert werden:

HRMS (ESI): m/z = ber.: 570.3928, gef.: 570.3930; Δ = 0.2 mmu (M^+).

Kristalldaten: C₃₆H₅₀N₄O₂, 570.80, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 4.7642(8), b = 13.025(2), c = 13.045(3) Å, α = 88.29(2), β = 87.61(2), γ = 87.65(2)°, V = 807.8(2) Å³, Z = 1, ρ_{calc} = 1.173 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.073 mm⁻¹, R = 0.0499, wR = 0.1088.

Synthese von Iodido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)-eisen(III) (42)

Die Synthese erfolgt gemäß AAV, wobei Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**65**, 100 mg, 0.16 mmol) als Ausgangssubstanz verwendet wird.

Ausbeute: 107 mg (95%).

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 91.27, 53.46 (*br AB*, 4H, H3a, H17a), 49.10, 23.36 (*br AB*, 4H, H8a, H12a), 46.39 (*br s*, 2H, H5, H15), 38.73, 35.26 (*br AB*, 4H, H2a, H18a), 32.75, 21.56 (*br AB*, 4H, H7a, H13a), 6.48 (*br s*, 6H, H3b, H17b), 5.28 (*br s*, 6H, H2b, H18b), 4.85 (*br s*, 6H, H7b, H13b), 3.95 (*br s*, 6H, H8b, H12b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 578 ([M-I]⁺).

MS (ESI): m/z = 578 ([M-I]⁺).

UV-Vis(CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 682 (m), 637 (m), 554 (m), 488 (m), 382 (s).

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 435 (w), 380 (m), 352 (m), 321 (m), 289 (m), 236 (s), 169 (s).

EPR (9.2272 GHz, 4 K, CH₂Cl₂): g_{\perp} = 4.10, g_{\parallel} = 2.01, a_{\parallel} = 50 G.

EPR (9.2187 GHz, 4 K, CH₂Cl₂/CHCl₃): g_{\perp} = 4.19, g_{\parallel} = 2.0, a_{\parallel} = 52 G.

Mößbauer (α -Fe, RT): δ_{iso} = 0.06 mm s⁻¹, ΔE_Q = 3.71 mm s⁻¹;

δ_{iso} = 0.13 mm s⁻¹, ΔE_Q = 0.51 mm s⁻¹.

SQUID: μ_{eff}/μ_B = 3.94.

Kristalldaten: a) C₃₄H₄₂N₄OFeI, 705.47, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 10.4226(14), b = 12.317(2), c = 13.576(3) Å, α = 71.26(2), β = 75.54(2), γ = 79.690(19)°, V = 1588.9(5) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.475 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 1.479 mm⁻¹, R = 0.0407, wR = 0.0879.

b) C₃₄H₄₂N₄OFeI·C₃₇H₄₅N₄OFeI, 705.47, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 10.4107(13), b = 12.3852(17), c = 13.6218(18) Å, α = 70.679(16), β = 75.716(15), γ = 79.925(15)°, V = 1597.8(4) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.466 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 1.471 mm⁻¹, R = 0.0423, wR = 0.0916.

Versuch zur Darstellung von Iodido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-norcorrolato)eisen(III) (43) und Bis[Iodido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-norcorrolato)eisen(III)] (45)

Iodido-(8,8'-dimethyl-3,3',4,4',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrrinato)eisen(III) (**32**, 20 mg, 0.028 mmol) wird zusammen mit trockenem NaI (10 mg, 0.066 mmol) unter Schutzatmosphäre in absolutiertem CH₂Cl₂ (20 mL) vorgelegt und mit einer Spatelspitze frisch

sublimiertem FeCl_3 versetzt. Die zunächst braune Lösung bekommt daraufhin einen leichten Grüntich. Die Mischung wird für 30 min bei RT gerührt, unter Schutzgas filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt **43** wird ^1H -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht und anschließend zur Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan angesetzt. Dabei entsteht eine Mischung unterschiedlicher Abbauprodukte, darunter in Spuren Verbindung **45**.

Die Ausbeute ist für eine Quantifizierung zu gering.

Analytische Daten von OENCFel (**43**)

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 77.44, 63.56, 32.24 (*br AB*, 16H, H3a, H3a', H4a, H4a', H8a, H8a', H9a, H9a'), 41.81 (*br s*, 2 H, H6, H6'), 2.26 (*br s*, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b'). Das Integral des Signals bei 2.26 ppm konnte wegen Überlagerung mit dem Signal von Aceton nicht bestimmt werden.

MS (MALDI-TOF): m/z = 689 (M^+).

Analytische Daten von (OENCFel)₂ (**45**)

Kristalldaten (vorläufig): $\text{C}_{68}\text{H}_{84}\text{N}_8\text{Fe}_2\text{I}_2\text{I}_3$, 1382.40, orthorhombisch, Raumgruppe Pnmm , a = 25.035(6), b = 10.719(2), c = 13.938(3) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, V = 3740.0(13) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.535 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 1.566 mm⁻¹, R = 0.0853, wR = 0.2226.

Synthese von Cyanato-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)-mangan(III) (**47**)

Eine Mischung aus Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)mangan(III) (**19**, 56 mg, 0.17 mmol) und KOCN (240 mg, 12.7 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre mit abs. CH_2Cl_2 (20 mL) sowie abs. *i*PrOH (5 mL) versetzt und für 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 (2 mL) aufgenommen. Die rotbraune Lösung wird an Luft filtriert und das Filtrat nach Verdünnung auf ca. 20 mL mit H_2O gewaschen (3x 10 mL). Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wird diese mit *n*-Hexan (10 mL) versetzt und am Rotationsverdampfer langsam bis zur Trockene eingengt. Nach Waschen des Rückstands mit *n*-Hexan und Trocknen am Hochvakuum erhält man das Produkt **47** als schwarzen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 80 mg (78%).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 79.00, 57.46, 42.54, 37.38, 34.81, 23.39, 20.99, 13.63 (*br AB* und *s*, 18H, H3a, H3a', H4a, H4a', H6, H6', H8a, H8a', H9a, H9a'), 2.78, 1.85, 1.37 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b').

Das Signal der α -ständigen Protonen ist sehr stark verbreitert und nicht aufgelöst.

MS (MALDI-TOF): m/z = 605 ($[\text{M}^+]$), 563 ($[\text{M-OCN}]^+$).

MS (ESI): 563 ($[M-OCN]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} / nm = 788 (m), 726 (sh\ m), 590 (w), 504 (m), 434 (sh\ m), 399 (s), 333 (m)$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} / cm^{-1} = 2958, 2172 (v(OCN)), 1587, 1556, 1458, 1418, 1400, 1338, 1272, 1234, 1178, 1146, 1122, 1040, 995, 957, 877, 833, 622, 524$.

SQUID: $\mu_{eff}/\mu_B = 4.62$.

Kristalldaten: $C_{35}H_{44}N_5MnO$, 605.69, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.3564(15)$, $b = 12.583(2)$, $c = 14.5637(19)$ Å, $\alpha = 91.100(17)$, $\beta = 107.148(17)$, $\gamma = 96.203(19)^\circ$, $V = 1626.4(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{calc} = 1.237$ g cm⁻³, $\mu (Mo-K\alpha) = 0.440$ mm⁻¹, $R = 0.0546$, $wR = 0.1107$.

Synthese von Thiocyanato-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)-mangan(III) (48)

In einem Schlenkkolben wird NaSCN (180 mg, 2.22 mmol) unter Inertgasatmosphäre mit Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)mangan(III) (**19**, 52 mg, 0.09 mmol) zusammengegeben und die Mischung mit abs. *i*PrOH (20 mL) sowie CH_2Cl_2 (8 mL) versetzt. Die orange-braune Lösung wird für 6 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 (2 mL) aufgenommen, an Luft filtriert und das Filtrat erneut eingengt. Nach Wiederholung dieser Prozedur wird das Filtrat mit *n*-Hexan (10 mL) versetzt und am Rotationsverdampfer auf ca. 0.5 mL eingengt. Das Produkt fällt dabei in Form eines feinkristallinen schwarzen Pulvers aus. Trocknen des Feststoffs am Hochvakuum liefert das saubere Produkt **48**.

Ausbeute: 50 mg (91%).

¹H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 81.58, 60.90, 45.59, 33.53, 31.25, 21.56, 14.94$ (*br AB* und *s*, 18H, H3a, H3a', H4a, H4a', H6, H6', H8a, H8a', H9a, H9a'), 2.82, 1.99, 1.67 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b').

Das Signal der α -ständigen Protonen ist sehr stark verbreitert und nicht aufgelöst.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 563 ([M-SCN]^+)$.

HRMS (ESI): ber.: 644.2596, gef.: 644.2612; $\Delta = 1.6$ mmu ($[M+Na]^+$).

ber.: 563.2941, gef.: 563.2925; $\Delta = -1.6$ mmu ($[M-SCN]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} / nm = 793 (m), 733 (sh\ m), 595 (w), 509 (m), 438 (sh\ m), 398 (s), 334 (m)$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} / cm^{-1} = 2962, 2927, 2867, 2054 (v(SCN)), 1588, 1557, 1461, 1418, 1401, 1337, 1273, 1232, 1177, 1146, 1122, 1053, 1021, 995, 962, 877, 835, 814, 737$.

SQUID: $\mu_{eff}/\mu_B = 4.82$.

Kristalldaten: $C_{35}H_{44}N_5MnS$, 621.75, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.1371(15)$, $b = 11.3777(15)$, $c = 13.7447(18)$ Å, $\alpha = 83.711(16)$, $\beta = 75.060(16)$, $\gamma = 79.048(16)^\circ$, $V = 1648.76(86)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.252$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.495 mm⁻¹, $R = 0.0399$, $wR = 0.1083$.

**Synthese von Selenocyanato-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrri-
nato)mangan(III) (49)**

Eine Mischung aus Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrriato)mangan(III) (**19**, 50 mg, 0.09 mmol) und KSeCN (80 mg, 0.55 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre mit abs. *i*PrOH (20 mL) und CH₂Cl₂ (8 mL) versetzt. Die orange-braune Lösung wird für 6 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ (2 mL) aufgenommen, an Luft filtriert und das Filtrat erneut eingengt. Nach Wiederholung dieser Prozedur wird das Filtrat mit *n*-Hexan (10 mL) versetzt und am Rotationsverdampfer auf ca. 0.5 mL eingengt. Das Produkt fällt dabei in Form eines feinkristallinen schwarzen Pulvers aus. Nach Waschen mit *n*-Hexan (3x 10 mL) wird der Feststoff **49** am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 51 mg (88%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 82.00, 54.32, 34.29, 30.71, 18.59$ (*br AB* und *s*, 18H, H3a, H3a', H4a, H4a', H6, H6', H8a, H8a', H9a, H9a'), 2.79, 2.05, 1.26 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b').

Das Signal der α -ständigen Protonen ist sehr stark verbreitert und nicht aufgelöst.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 563$ ([M-SeCN]⁺).

HRMS (ESI): ber.: 563.2941, gef.: 563.2929; $\Delta = -1.2$ mmu ([M-SeCN]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 795$ (m), 732 (sh m), 596 (sh w), 510 (m), 435 (sh m), 392 (s), 335 (m).

IR (PE): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2961, 2927, 2866, 2049$ (SeCN), 1588, 1556, 1461, 1418, 1401, 1337, 1272, 1233, 1178, 1146, 1122, 1054, 1020, 997, 960, 877, 834, 814, 478.

SQUID: $\mu_{\text{eff}} / \mu_B = 4.75$.

Kristalldaten: $C_{35}H_{44}N_5MnSe$, 668.65, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.9470(11)$, $b = 12.7849(18)$, $c = 14.8685(18)$ Å, $\alpha = 86.500(16)$, $\beta = 80.242(14)$, $\gamma = 81.368(16)^\circ$, $V = 1656.1(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.341$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 1.529 mm⁻¹, $R = 0.048$, $wR = 0.1221$.

Synthese von Azido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)-eisen(III) (50)

Eine Mischung aus Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) (**25**, 40 mg, 0.067 mmol) und NaN_3 (160 mg, 2.46 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre mit abs. *i*PrOH (15 mL) versetzt und zur vollständigen Lösung einmal zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene rot-braune Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf 1/5 des Volumens eingeeengt, woraufhin das Produkt als schwarzer kristalliner Feststoff ausfällt. Das Rohprodukt wird unter Inertgasatmosphäre filtriert und mehrfach mit *i*PrOH gewaschen. Der Rückstand wird mit abs. CH_2Cl_2 (ca. 10 mL) durch den Filter gespült, mit abs. *i*PrOH (10 mL) versetzt und im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der verbleibende schwarze Feststoff wird mehrfach mit abs. *i*PrOH (3x 5 mL) und abs. Pentan (2x 10 mL) gewaschen. Nach Trocknen am Hochvakuum erhält man das Produkt **50** als schwarzen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 101 mg (94%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 74.00, 56.37, 45.73, 42.68, 41.72, 41.04, 31.14, 29.34 (*br AB*, 16H, H3a, H3a', H4a, H4a', H8a, H8a', H9a, H9a'), 34.99 (*br s*, 2H, H6, H6'), 5.40, 4.47, 4.31, 3.24 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b').

Das Signal der α -ständigen Protonen ist aufgrund der starken Verbreiterung nicht aufgelöst.

MS (MALDI-TOF): m/z = 577 ($[\text{M-N}_2]^+$), 564 ($[\text{M-N}_3]^+$).

MS (ESI): m/z = 577 ($[\text{M-N}_2]^+$), 564 ($[\text{M-N}_3]^+$).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 577.2862, gef.: 577.2865; Δ = 0.26 mmu ($[\text{M-N}_2]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} / nm = 804 (m), 737 (w), 520 (sh m), 447 (sh m), 388 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2962, 2928, 2868, 2036 ($\nu(\text{N}_3)$), 1728, 1590, 1558, 1518, 1462, 1417, 1399, 1374, 1273, 1232, 1174, 1120, 1056, 1015, 959, 877, 831, 802.

EPR (9.1297 GHz, 130 K, CH_2Cl_2): g_1 = 7.75, g_2 = 3.83, g_3 = 1.95.

SQUID: $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ = 3.73.

Der Wert ist als vorläufig anzusehen, da eine Datenanpassung mit besserem Modell noch aussteht.

Synthese von Cyanato-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrrinato)-eisen(III) (51)

Eine Mischung aus Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrrinato)eisen(III) (**25**, 100 mg, 0.17 mmol) und KOCN (500 mg, 6.17 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre mit abs. *i*PrOH (15 mL) versetzt und zur vollständigen Lösung einmal zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene rot-braune Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf 1/5 des Volumens eingeeengt woraufhin das Produkt als schwarzer, kristalliner Feststoff ausfällt. Das Rohprodukt wird filtriert, mehrfach mit abs. *i*PrOH und abs. Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält das Produkt **51** als schwarzen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 63 mg (61%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 76.60, 60.45, 54.78, 53.03, 51.77, 47.72, 36.59, 35.73 (*br AB* bzw. *br s*, 18H, H3a, H3a', H4a, H4a', H6, H6', H8a, H8a', H9a, H9a'), 6.44, 5.66, 5.15, 3.92 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b').

Das Signal der α -ständigen Protonen ist aufgrund der starken Verbreiterung nicht aufgelöst.

MS (MALDI-TOF): m/z = 606 (M⁺), 564 ([M-OCN]⁺).

MS (ESI): m/z = 564 ([M-OCN]⁺).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 1170.5805, gef.: 1170.5820; Δ = 1.5 mmu ([M+OEBDPFe]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 807 (m), 744 (sh m), 448 (sh m), 394 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2962, 2928, 2868, 2170 (ν (OCN)), 1587, 1556, 1456, 1417, 1399, 1273, 1231, 1171, 1145, 1120, 1054, 1017, 993, 958, 876, 833, 813, 777, 727, 637.

IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2969, 2934, 2873, 2198 (ν (OCN)), 1588, 1558, 1463, 1418, 1400, 1273, 1231, 1171, 1146, 1121, 1056, 1018, 995, 962, 877, 833, 813.

EPR (9.2249 GHz, 4K, CH₂Cl₂): g_1 = 7.51, g_2 = 4.33, g_3 = 1.87.

SQUID: μ_{eff}/μ_B (GZ) = 3.83;

μ_{eff}/μ_B (ang. Z.) = 6.70.

Die Werte sind als vorläufig anzusehen, da eine Datenanpassung mit besserem Modell noch aussteht.

Synthese von Thiocyanato-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)-eisen(III) (**52**)

In einem Schlenkkolben wird NaSCN (1.20 g, 14.8 mmol) im Hochvakuum bis zur Schmelze erhitzt. Nach dem Abkühlen wird unter Inertgasatmosphäre Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)-eisen(III) (**25**, 191 mg, 0.32 mmol) zugegeben, die Mischung mit abs. *i*PrOH (20 mL) versetzt und zur vollständigen Lösung einmal zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene rot-braune Lösung wird für 6 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum auf 1/5 des Volumens eingeeengt, woraufhin das Produkt als schwarzer, kristalliner Feststoff ausfällt. Das Rohprodukt wird an Luft filtriert und mehrfach mit *i*PrOH gewaschen. Der Filtrerrückstand wird einmal aus CH₂Cl₂/*i*PrOH (40 mL 1/1) sowie zweimal aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan (40 mL 1/1) umkristallisiert. Nach Trocknen des Feststoffs am Hochvakuum erhält man das Produkt **52** als schwarzen, feinkristallinen Feststoff.

Ausbeute: 145 mg (73%).

Bei der gezielten Kristallisation des Produkts zur Züchtung röntgenfähiger Einkristalle aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan erhält man neben großen Teilen zersetzten Produkts geringe Mengen an Thiocyanato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-thiacorrolato)eisen(III) (**55**).

Analytische Daten von OEBDPFeNCS (**52**)

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 82.77, 57.30, 53.07, 49.94, 34.72, 32.81, 29.52 (*br AB*, 16H, H3a, H3a', H4a, H4a', H8a, H8a', H9a, H9a'), 36.92 (*br s*, 2H, H6, H6'), 5.36, 4.17, 4.05, 2.64 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b'), -8.11 (*br s*, 2H, H10, H10').

MS (MALDI-TOF): *m/z* = 564 ([M-SCN]⁺).

MS (ESI): *m/z* = 564 ([M-SCN]⁺).

HRMS (ESI): *m/z* = ber.: 564.2910, gef.: 564.2920; Δ = -1.0 mmu ([M-SCN]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm = 806 (m), 743 (w), 521 (sh w), 449 (sh m), 391 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2963, 2931, 2869, 2046 (ν(SCN)), 1584, 1558, 1483, 1463, 1419, 1401, 1375, 1335, 1305, 1274, 1232, 1206, 1177, 1148, 1122, 1100, 1056, 1034, 1018, 999, 963, 878, 853, 836, 814, 781, 765, 750, 699, 688, 462, 446, 429, 409.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2043 (ν(SCN)), 1582, 1556, 1419, 1400, 1378, 1273, 1233, 1175, 1147, 1018, 961. Wegen der Überlagerung mit den Intensiven Nujol-Banden sind nicht alle Schwingungsbanden sichtbar.

IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2976, 2937, 2895, 2071 (ν(SCN)), 1588, 1523, 1477, 1421, 1405, 1387, 1047, 932, 881, 851, 629. Aufgrund der Überlagerung mit Lösungsmittelsignalen konnten nicht alle Schwingungsbanden detektiert werden.

EPR (9.2272 GHz, 4K, CH₂Cl₂): $g_1 = 6.89$, $g_2 = 4.75$, $g_3 = 1.92$; $g_1 = 2.66$, $g_2 = 2.15$, $g_3 = 1.80$,

EPR (9.2741 GHz, 4K, CH₂Cl₂): $g_1 = 6.94$, $g_2 = 4.95$, $g_3 = 1.94$; $g_1 = 2.69$, $g_2 = 2.16$, $g_3 = 1.81$.

Mößbauer (α -Fe, RT): $\delta_{\text{iso}} = 0.15 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 3.02 \text{ mm s}^{-1}$;

$\delta_{\text{iso}} = 0.19 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.39 \text{ mm s}^{-1}$.

Zu diesem Zeitpunkt liegt noch keine Anpassung der **SQUID**-Kurven mit geeignetem Modell vor.

Die analytischen Daten von **SCorFeNCS (55)** (Ausbeute: <5%) sind bei der gezielten Synthesevorschrift für die Verbindung zu finden.

Synthese von Selenocyanato-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrri- nato)eisen(III) (53)

Eine Mischung aus Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrri-
nato)eisen(III) (**25**, 51 mg, 0.085 mmol) und KSeCN (140 mg, 0.97 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre mit abs. *i*PrOH (20 mL) versetzt und zur vollständigen Lösung einmal zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene rot-
braune Lösung wird für 5 h bei 30 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum auf 1/6 des Volumens eingeeengt und über Nacht auf 8 °C abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird unter Inertgasatmosphäre filtriert und mehrfach mit abs. *i*PrOH und anschließend mit abs. Pentan gewaschen. Der Feststoff wird unter Inertgasatmosphäre in abs. CH₂Cl₂ gelöst, filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Man erhält das Produkt **53** als schwarzen Feststoff.

Ausbeute: 53 mg (92%).

Bei Aufarbeitung an Luft oder Kristallisation des Produkts zur Züchtung röntgenfähiger Einkristalle aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan erhält man neben großen Teilen zersetzten Produkts geringe Mengen (ca. 8%) an Selenocyanato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**56**).

Analytische Daten von OEBDPFeNCSe (53)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 83.59$, 58.86, 55.89, 52.92, 36.35, 32.02, 29.43 (*br AB* und *s*, 18H, H3a, H3a', H4a, H4a', H6, H6', H8a, H8a', H9a, H9a'), 5.34, 4.10, 3.90, 2.57 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b'), -6.43 (*br s*, 2H, H10, H10').

MS (ESI): $m/z = 564$ ([M-SeCN]⁺).

HRMS (MALDI-TOF): $m/z = \text{ber.: } 564.2915$, $\text{gef.: } 564.2923$; $\Delta = 0.8 \text{ mmu}$ ([M-NCSe]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 817$ (m), 776 (w), 515 (sh w), 449 (sh m), 403 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2959$, 2924, 2854, 2047 ($\nu(\text{SeCN})$), 1583, 1554, 1461, 1417, 1401, 1334, 1272, 1232, 1175, 1147, 1122, 1053, 1018, 996, 961, 876, 834, 812.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2047$ ($\nu(\text{SeCN})$), 1582, 1554, 1419, 1401, 1376, 1273, 1234, 1176, 1149, 1018, 962. Wegen der Überlagerung mit den Intensiven Nujol-Banden sind nicht alle Schwingungsbanden sichtbar.

IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2970, 2934, 2873, 2077$ ($\nu(\text{SeCN})$), 1586, 1559, 1463, 1418, 1403, 1334, 1273, 1230, 1174, 1147, 1122, 1056, 1019, 997, 964, 878, 835, 813. Durch Überlagerung mit Lösungsmittelsignalen konnten nicht alle Banden detektiert werden.

EPR (9.2251 GHz, 4K, CH_2Cl_2): $g_1 = 6.80, g_2 = 5.15, g_3 = 1.96; g_1 = 2.66, g_2 = 2.15, g_3 = 1.79$,

EPR (9.2256 GHz, 4K, CH_2Cl_2): $g_1 = 6.82, g_2 = 5.14, g_3 = 1.95; g_1 = 2.67, g_2 = 2.15, g_3 = 1.80$.

SQUID: $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 3.95$.

Analytische Daten von Verbindung OEOCorFeNCSe (56)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 87.95, 53.56, 48.07, 38.88, 35.41, 32.83, 26.55, 24.54, 16.69$ (*br AB* und *s*, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a), 5.31, 4.41, 3.65, 2.96 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (ESI): $m/z = 578$ ($[\text{M-SeCN}]^+$).

HRMS (MALDI-TOF): $m/z = \text{ber.: } 578.2703, \text{gef.: } 578.2700; \Delta = -0.3 \text{ mmu}$ ($[\text{M-SeCN}]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 658$ (m), 632 (sh w), 534 (m), 462 (m), 377 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2963, 2928, 2868, 2071$ ($\nu(\text{SeCN})$), 1571, 1466, 1423, 1335, 1273, 1198, 1162, 1129, 1055, 1015, 959, 878, 683.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2071$ ($\nu(\text{SeCN})$), 1571, 1540, 1423, 1335, 1273, 1163, 1055, 1028, 1015, 957. Wegen der Überlagerung mit den Intensiven Nujol-Banden sind nicht alle Schwingungsbanden sichtbar.

IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2971, 2934, 2874, 2078$ ($\nu(\text{SeCN})$), 1575, 1468, 1427, 1335, 1273, 1198, 1162, 1130, 1060, 1018, 963, 881. Aufgrund der Überlagerung mit Lösungsmittelsignalen konnten nicht alle Schwingungsbanden detektiert werden.

Die gemessenen **EPR**-Spektren können nur mithilfe von Simulationen ausgewertet werden, die zu diesem Zeitpunkt noch nicht fertiggestellt sind.

Kristalldaten: $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_5\text{FeOSe}$, 683.55, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 13.533(2)$, $b = 14.6881(13)$, $c = 18.323(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 86.868(16)^\circ$, $V = 3636.7(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.248 \text{ g cm}^{-3}$, μ (Mo- $\text{K}\alpha$) = 1.447 mm^{-1} , $R = 0.0657$, $wR = 0.1328$.

Synthese von Thiocyanato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)elisen(III) (54)

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**84**, 120 mg, 0.19 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wird in CH_2Cl_2 gelöst und mehrfach mit halbkonzentrierter wässriger NaOH-Lösung (3x 20 mL) ausgeschüttelt, wobei die Farbe von braun nach leuchtend grün umschlägt. Die organische Phase wird anschließend 10 bis 15 mal mit wässriger NaSCN-Lösung (ca. 0.1 M, je 10 mL) extrahiert und das Lösungsmittel nach Phasenseparation abdestilliert. Das Rohprodukt wird mehrfach aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (2/1) umgefällt, filtriert und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält das Produkt **54** als schwarzen, feinkristallinen Feststoff.

Ausbeute: 115 mg (95%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 83.97, 56.67, 49.86, 40.84, 35.09, 32.30, 27.75, 21.75, 17.79 (*br AB* und s, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a), 5.09, 4.30, 3.63, 2.85 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 621 (M^+), 578 ($[\text{M-SCN}]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} / nm = 655 (m), 614 (sh w), 532 (m), 451 (sh m), 375 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2964, 2929, 2869, 2069 ($\nu(\text{SCN})$), 1689, 1573, 1540, 1503, 1466, 1424, 1374, 1335, 1320, 1273, 1198, 1162, 1129, 1055, 1015, 959, 878, 787.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2067 ($\nu(\text{SCN})$), 1573, 1541, 1377, 1336, 1320, 1274, 1163, 1055, 1016, 958. Wegen der Überlagerung mit den Intensiven Nujol-Banden sind nicht alle Schwingungsbanden sichtbar.

IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2971, 2935, 2874, 2072 ($\nu(\text{SCN})$), 1575, 1468, 1378, 1274, 1162, 1130, 1059, 1018, 963, 872. Aufgrund der Überlagerung mit Lösungsmittelsignalen konnten nicht alle Schwingungsbanden detektiert werden.

Die gemessenen **EPR**-Spektren können nur mithilfe von Simulationen ausgewertet werden. Deren Parameter sind Tabelle 22 in Kapitel 2.2.2 zu entnehmen.

Kristalldaten: $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_5\text{FeOS}$, 652.71, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 10.719(9), b = 12.890(8), c = 13.166(7) Å, α = 68.82(6), β = 75.75(8), γ = 77.36(8)°, V = 1626.8(19) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.300 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.563 mm⁻¹, R = 0.0356, wR = 0.0871.

Versuch zur Darstellung von Thiocyanato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-thiacorrolato)eisen(III) (55) aus Thiocyanato-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octa-ethyl-2,2'-bidipyrrinato)eisen(III) (51)

Eine Mischung aus Thiocyanato-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrrinato)eisen(III) (**51**, 80 mg, 0.13 mmol) und frisch sublimiertem wasserfreien FeCl_3 (25 mg, 0.15 mmol) wird unter Schutzatmosphäre in abs. CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst. Die leuchtend braune Lösung schlägt innerhalb einiger Sekunden nach tiefgrün um. Diese Mischung wird noch weitere 2 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel entfernt und der verbleibende Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Bei der chromatographischen Reinigung (Alox III, *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 4/1 \rightarrow 1/1) erhält man zunächst 2 tiefblaue Fraktionen, die kein Metall enthalten sowie eine dritte braungüne Fraktion, die eine untrennbare Mischung aus Thiocyanato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**54**) und Thiocyanato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-thiacorrolato)eisen(III) (**55**) darstellt.

Analytische Daten der 1.Fraktion (Ausbeute: 5 mg)

HRMS (ESI): m/z = ber.: 625.3142, gef.: 625.3165; Δ = 2.3 mmu ($[\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{N}_5\text{S}+\text{H}]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} / nm = 650 (s), 615 (s), 572 (sh s).

Analytische Daten der 2.Fraktion (Ausbeute: 12 mg)

HRMS (ESI): m/z = ber.: 568.3468, gef.: 568.3483; Δ = 2.5 mmu ($[\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{S}_2+\text{H}]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} / nm = 656 (sh s), 614 (s).

Die analytischen Daten von **OCorFeNCS (54)** und **SCorFeNCS (55)**, mit deren Hilfe die Identifizierung der Produktmischung der 3.Fraktion vorgenommen wurde, sind bei der gezielten Synthesevorschrift für die Verbindung zu finden.

Synthese von Thiocyanato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-thiacorrolato)eisen(III) (55)

Eine Lösung von Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-thiacorrolato)eisen(III) (**84**, 163 mg, 0.26 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wird zunächst mehrfach mit halbkonzentrierter wässriger NaOH-Lösung (3x 20 mL) ausgeschüttelt, wobei die Farbe einen tieferen Grünstich bekommt. Die organische Phase wird anschließend noch 10 bis 15 mal mit wässriger NaSCN-Lösung (ca. 0.1 M, je 10 mL) extrahiert und nach Phasenseparation bis zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wird mehrfach aus CH_2Cl_2 /*n*-Hexan (2/1) umgefällt, filtriert und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält das Produkt **55** als schwarzen, feinkristallinen Feststoff.

Ausbeute: 162 mg (96%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 75.60, 48.43, 44.63, 40.98, 33.46, 30.49, 20.56, 18.00, 9.86 (*br AB* und *s*, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a), 5.57, 4.22, 3.64, 3.27 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 594 ([M-SCN]⁺).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 652.2226, gef.: 652.2193; Δ = 1.3 mmu (M⁺).
ber.: 594.2474, gef.: 594.2476; Δ = 0.2 mmu ([M-SCN]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 654 (m), 617 (sh w), 536 (m), 461 (sh m), 387 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2966, 2929, 2867, 2058 (ν (SCN)), 1586, 1460, 1408, 1371, 1316, 1272, 1221, 1187, 1153, 1112, 1078, 1053, 1016, 956, 878, 862, 793, 736, 693.

Mößbauer (α -Fe, RT): δ_{iso} = 0.16 mm s⁻¹, ΔE_Q = 2.98 mm s⁻¹;
 δ_{iso} = 0.19 mm s⁻¹, ΔE_Q = 0.44 mm s⁻¹.

SQUID: μ_{eff}/μ_B = 3.90.

Kristalldaten: C₃₅H₄₂N₅FeS₂, 652.71, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 10.9526(14), b = 11.9986(15), c = 14.275(2) Å, α = 66.125(15), β = 72.288(15), γ = 83.050(15)°, V = 1634.1(4) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.327 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.622 mm⁻¹, R = 0.0595, wR = 0.1600.

Synthese von Perchlorato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)-mangan(III) (57)

a) Die direkte Synthese gelingt mit einer Variation von AaIV, wobei AgNO₃ durch AgClO₄ ersetzt wird.

b) Alternativ kann die gewünschte Verbindung **57** durch mehrfache Extraktion einer Lösung von OEOCorMnCl (**60**) in CH₂Cl₂ mit einer HClO₄-sauren AgClO₄-Lösung in H₂O erhalten werden. Die organische Lösung wird nach der Umsetzung mehrfach filtriert, um Reste von Silbersalz abzutrennen und zur Trockene eingedampft. Die Umkristallisation aus *n*-Hexan/CH₂Cl₂ liefert die Titelverbindung **57** in Form eines dunkelgrünen feinkristallinen Pulvers.

Ausbeute: a) 8%.

b) 99%.

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 106.59, 67.56, 34.69, 22.82, 16.21 (*br AB* und *s*, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a) 3.91, 3.09, 2.85, 2.06 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 577 ([M-ClO₄]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 875 (v w), 786 (v w), 641 (m), 594 (w), 560 (w), 465 (m), 417 (sh s), 399 (s), 368 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2962, 2927, 2896, 1631 (\nu(\text{ClO}_4)), 1587, 1557, 1467, 1419, 1402 (\nu(\text{ClO}_4)), 1272, 1232, 1145 (\nu(\text{ClO}_4)), 1090 (\nu(\text{ClO}_4)), 1019, 995, 959, 877, 833, 813, 776, 686, 627 (\nu(\text{ClO}_4)).$

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 222, 125.$

Kristalldaten: $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{ClMnN}_4\text{O}_5$, 677.11, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.7547(15)$, $b = 12.4551(16)$, $c = 13.882(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 66.012(15)$, $\beta = 76.164(16)$, $\gamma = 83.794(16)^\circ$, $V = 1649.5(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.363 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 0.528 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.0497$, $wR = 0.1270$.

Synthese von Nitrato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)-mangan(III) (58)

Silbernitrat (400 mg, 2.35 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre in einen Kolben gegeben und im Vakuum (10^{-2} mbar) geschmolzen. Dazu wird nach dem Abkühlen Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)mangan(III) (**19**, 100 mg, 0.17 mmol) gegeben und beides mit abs. CH_2Cl_2 (20 mL) aufgeschlämmt. Zur vollständigen Lösung wird die Reaktionsmischung für 30 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wird 3 h bei RT gerührt. Der Verlauf bis zum vollständigen Umsatz wird mittels DC mit CH_2Cl_2 als Eluent verfolgt. Daraufhin wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck (100 mbar) abdestilliert. Die Reinigung erfolgt chromatographisch (Alox V, n -Hexan/ CH_2Cl_2 2/1, CH_2Cl_2). Nach einer violetten Fraktion, in der auch der freie Bidipyrin **24** und freie Oxacorrol **64** enthalten sind, erhält man als zweite grüne Fraktion den Nitrato-Oxacorrolato-Komplex **58**. Um das saubere Produkt in Form eines dunkelgrünen Pulvers zu erhalten wird noch 2x aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (2/1) umkristallisiert.

Ausbeute: 14 mg (13%).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 104.02, 69.58, 47.53, 35.29, 26.61, 20.92, 19.07, 13.66$ (br AB und s, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a), 3.37, 3.22, 2.73, 1.91 (br s, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 577 ([\text{M-NO}_3]^+)$.

MS (ESI): $m/z = 577 ([\text{M-NO}_3]^+)$.

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 872$ (v w), 784 (v w), 637 (s), 591 (m), 560 (m), 461 (sh m), 422 (s), 399 (s), 368 (s), 315 (sh s).

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2965, 2931, 2870, 1565, 1534, 1465, 1452 (\nu(\text{NO}_3)), 1384 (\nu(\text{NO}_3)), 1339, 1289 (\nu(\text{NO}_3)), 1191, 1163, 1133, 1109, 1057, 1020, 963, 878, 852, 790, 754, 700, 681, 525.$

SQUID: $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 4.91$.

Kristalldaten: $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_5\text{O}_4\text{Mn}$, 639.67, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.3530(17)$, $b = 12.731(2)$,

$c = 13.6132(18) \text{ \AA}$, $\alpha = 69.476(16)$, $\beta = 75.443(17)$, $\gamma = 77.949(18)^\circ$, $V = 1611.9(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.318 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 0.455 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0566$, $wR = 0.1236$.

Synthese von Fluorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)-mangan(III) (59)

Nitrato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)mangan(III) (**58**, 50 mg, 0.08 mmol) wird in CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst und mit halbkonzentrierter KF-Lösung (3x 20 mL) ausgeschüttelt, die zuvor mit HClO_4 (70%, 0.05 mL) angesäuert wurde. Nach Abtrennung und Trocknen der organische Phase wird diese filtriert und bis zur Trockene eingedunstet. Das erhaltene Rohprodukt wird in möglichst wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, erneut filtriert und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan umkristallisiert. Man erhält die Verbindung **59** in Form eines dunkelgrünen kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 16 mg (34%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 100.12, 56.77, 38.44, 30.15, 25.13, 24.52, 20.13, 19.01$ (br AB und s, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a) 3.20, 2.85, 2.51, 1.66 (br s, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 577$ ($[\text{M-F}]^+$).

MS (ESI): $m/z = 577$ ($[\text{M-F}]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 869$ (v w), 783 (v w), 633 (m), 587 (w), 557 (w), 521 (w), 399 (s), 377 (sh s), 329 (sh m).

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2963, 2929, 2868, 1643, 1564, 1532, 1465, 1426, 1391, 1371, 1338, 1274, 1190, 1162, 1132, 1108, 1056, 1018, 962, 874, 851, 787, 755, 679, 517, 479, 442$ ($\nu(\text{Mn-F})$).

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 442$ ($\nu(\text{Mn-F})$)

Kristalldaten: $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{OMnF}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 681.58, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.9406(15)$, $b = 12.7858(16)$, $c = 13.1050(19) \text{ \AA}$, $\alpha = 68.990(15)$, $\beta = 85.175(16)$, $\gamma = 71.994(14)^\circ$, $V = 1775.5(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.275 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 0.560 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.0631$, $wR = 0.1886$.

Synthese von Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)-mangan(III) (60)

Nitrato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)mangan(III) (**58**, 100 mg, 0.16 mmol) wird in CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst und mit halbkonzentrierter NaCl-Lösung (3x 20 mL) ausgeschüttelt, die zuvor mit HCl (12 M, 0.05 mL) angesäuert wurde. Die organische Phase wird abgetrennt, über CaCl_2 getrocknet und nach Filtration bis zur Trockene eingedunstet. Das erhaltene

Rohprodukt wird in möglichst wenig CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält das gewünschte Produkt **60** als dunkelgrünen kristallinen Feststoff.

Ausbeute 94 mg (98%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 103.37, 64.81, 41.02, 32.93, 30.12, 27.71, 22.43, 19.16, 11.47 (*br AB* und *s*, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a) 3.35, 2.84, 1.93 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 612 (M⁺), 563 ([M-Cl]⁺).

MS (ESI): m/z = 577 ([M-Cl]⁺).

HRMS (MALDI-TOF): m/z = ber.: 577.2739, gef.: 577.2710 Δ = -2.9 mmu ([M-Cl]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 873 (v w), 789 (v w), 635 (m), 588 (w), 561 (w), 526 (w), 422 (s), 381 (s), 341 (sh s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2966, 2928, 2868, 1566, 1534, 1466, 1426, 1390, 1371, 1337, 1272, 1193, 1162, 1130, 1106, 1099, 1056, 1020, 962, 907, 876, 850, 786, 751, 681, 517.

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 277 (v(Mn-Cl)).

Kristalldaten: C₃₄H₄₂N₄OMnCl, 613.11, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 10.2353(14), b = 12.1057(16), c = 13.637(2) Å, α = 72.121(16), β = 76.330(17), γ = 78.723(16)°, V = 1548.7(4) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.315 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.546 cm⁻¹, R = 0.0418, wR = 0.1028.

Synthese von Bromido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)-mangan(III) (61)

Nitrato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)mangan(III) (**58**, 50 mg, 0.08 mmol) wird in CH₂Cl₂ (50 mL) gelöst und mit halbkonzentrierter, leicht HBr-saurer NaBr-Lösung (3x 20 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über NaSO₄ getrocknet und nach Filtration bis zur Trockene eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird in möglichst wenig CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält **61** als dunkelgrünen kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 49 mg (94%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 106.58, 68.64, 43.49, 33.10, 28.52, 22.96, 18.94, 13.31 (*br AB* und *s*, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a) 3.73, 3.18, 2.29 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 577 ([M-Br]⁺).

MS (ESI): m/z = 577 ([M-Br]⁺).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 875$ (v w), 787 (v w), 638 (m), 592 (w), 563 (w), 527 (w), 424 (s), 385 (s), 348 (sh s).

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2964, 2928, 2868, 1565, 1533, 1466, 1424, 1390, 1372, 1337, 1272, 1192, 1162, 1130, 1106, 1056, 1019, 962, 906, 876, 850, 788, 753, 698, 681, 518$.

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 241$ (v(Mn-Br)), 184, 133.

Kristalldaten: $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{OMnBr}$, 657.57, triklin, Raumgruppe $P-1$, $a = 10.2921(13)$, $b = 12.1885(17)$, $c = 13.628(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 71.822(16)$, $\beta = 76.048(16)$, $\gamma = 79.230(15)^\circ$, $V = 1564.7(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.396 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 1.732 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.0387$, $wR = 0.0791$.

Synthese von Iodido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)-mangan(III) (62)

Eine Lösung von Nitrato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)mangan(III) (**58**, 30 mg, 0.05 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) wird mit halbkonzentrierter KI-Lösung (3x 20 mL) ausgeschüttelt, die zuvor mit HClO_4 (70%, 0.05 mL) angesäuert wurde. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan umkristallisiert. Man erhält die Verbindung **62** als dunkelgrünen kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 28 mg (85%).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 110.03, 73.67, 47.12, 35.43, 33.50, 27.75, 25.77, 19.54, 16.38$ (br AB und s, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a) 4.07, 3.37, 2.51 (br s, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 577$ ($[\text{M-I}]^+$).

MS (ESI): $m/z = 577$ ($[\text{M-I}]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 884$ (v w), 797 (v w), 641 (m), 595 (w), 559 (w), 394 (s), 372 (s), 334 (sh s).

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2963, 2927, 2867, 1564, 1532, 1466, 1420, 1384, 1337, 1272, 1193, 1162, 1131, 1056, 1019, 963, 879, 752$.

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 316, 277, 229$ (v(Mn-I)), 167.

Kristalldaten: $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{OMnI}$, 704.56, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.4729(17)$, $b = 12.3300(17)$, $c = 13.592(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 71.59(2)$, $\beta = 75.66(2)$, $\gamma = 79.752(13)^\circ$, $V = 1603.9(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.459 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 1.406 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.1036$, $wR = 0.2518$.

Synthese von Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)-eisen(III) (65)

Silbernitrat (1.0 g, 5.887 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre in einen Kolben gegeben und im Vakuum (10^{-2} mbar) geschmolzen. Dazu wird nach dem Abkühlen Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrrinato)eisen(III) (**25**, 100 mg, 0.17 mmol) gegeben und beides mit abs. AN (10 mL) aufgeschlämmt. Zur vollständigen Lösung wird die Reaktionsmischung für 30 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wird 1 h bei RT gerührt. Der Verlauf bis zum vollständigen Umsatz wird mittels DC mit CH_2Cl_2 als Eluent verfolgt. Daraufhin wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck (100 mbar) abdestilliert. Die Reinigung erfolgt chromatographisch (Alox V, *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 2/1, CH_2Cl_2). Nach einer blauen Fraktion, in der auch der eisenfreie Dinitro-Liganden **68** enthalten ist, sowie einer tiefgrünen Fraktion, welche den Nitrosyl-Komplex **66** darstellt, erhält man als 3. braun-grüne Fraktion den Chlorido-Oxacorrolato-Komplex **65**. Als letzte Fraktion eluiert der Chlorido-10,10'-Dioxido-3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrrinato-eisen(III)-Komplex **67**. Um das saubere Produkt **65** in Form eines schwarzen Pulvers zu erhalten, wird noch 2x aus CH_2Cl_2 /*n*-Hexan (2/1) umkristallisiert.

Analytische Daten von Verbindung OEOCorFeCl (65, Ausbeute: 63 mg (60%)).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 75.26, 41.86 (*br AB*, 4H, H3a, H17a), 40.71 (*br s*, 2H, H5, H15), 38.52, 16.15 (*br AB*, 4H, H8a, H12a), 34.97, 30.95 (*br AB*, 4H, H2a, H18a), 30.70, 19.90 (*br AB*, 4H, H7a, H13a), 4.79 (*br s*, 6H, H3b, H17b), 4.32 (*br s*, 6H, H2b, H18b), 3.85 (*br s*, 6H, H7b, H13b), 2.89 (*br s*, 6H, H8b, H12b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 613 (M^+), 578 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$).

HRMS (MALDI-TOF): m/z = ber.: 613.2397, gef.: 613.2368, Δ = -2.9 mmu (M^+)

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} / nm = 657 (m), 617 (sh w), 535 (m), 471 (m), 375 (s).

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 480, 459, 401, 354, 322, 291 ($\nu(\text{Fe}-\text{Cl})$), 237, 171.

Raman (KBr, 632 nm): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 290 ($\nu(\text{Fe}-\text{Cl})$).

Raman (Aceton, 632 nm): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 303 ($\nu(\text{Fe}-\text{Cl})$).

Mößbauer (α -Fe, RT): δ_{iso} = 0.09 mm s^{-1} , ΔE_{Q} = 3.30 mm s^{-1} ;
 δ_{iso} = 0.13 mm s^{-1} , ΔE_{Q} = 0.50 mm s^{-1} .

SQUID: $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ = 3.98.

EPR (9.2262 GHz, 4 K, CH_2Cl_2): g_1 = 5.32, g_2 = 3.70, g_3 = 2.02.

EPR (9.2196 GHz, 4 K, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$): g_1 = 5.89, g_2 = 3.88, g_3 = 2.04.

Die Komponenten g_3 sind überlagert von einem radikalischen Signal und können deshalb nicht genau bestimmt werden.

Kristalldaten: $C_{34}H_{42}N_4OFeCl$, 614.02, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.221(5)$, $b = 12.051(5)$, $c = 13.640(5)$ Å, $\alpha = 71.995(5)$, $\beta = 76.081(5)$, $\gamma = 78.772(5)^\circ$, $V = 1537.7(11)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.326$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.611 mm⁻¹, $R = 0.0489$, $wR = 0.1077$.

Die analytischen Daten von **OEOCorFeNO** [66, Ausbeute: 6 mg (6%)] sind bei der gezielten Synthesevorschrift für die Verbindung zu finden.

Analytische Daten von Verbindung OEBDPO₂FeCl [67 Ausbeute: 4.2 mg (4%)]

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 56.69, 53.31, 48.90, 48.39, 45.84, 44.94, 43.86, 39.46, 38.43, 28.16, 26.11, 25.09, 21.26, 17.81$ (*br AB*, 16H, H3a, H3a', H4a, H4a', H8a, H8a', H9a, H9a'), 6.36, 5.88, 4.91, 3.78, 2.16, 1.67 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b') - 64.48, -70.05 (*br s*, 2H, H6, H6').

HRMS (ESI): m/z = ber.: 594.2652, gef.: 594.2663, $\Delta = 1.1$ mmu ($[M-Cl]^+$).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm = 815 (sh w), 728 (m), 617 (sh w), 356 (s), 311 (s), 265 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2967, 2932, 2872, 1709 ($\nu(C=O)$), 1692 ($\nu(C=O)$), 1568, 1534, 1500, 1458, 1366, 1292, 1119, 1084, 1056, 1014, 948, 907, 842, 815, 789.

Kristalldaten: $C_{34}H_{42}N_4O_2FeCl$, 630.02, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.078(5)$, $b = 12.010(5)$, $c = 15.248(5)$ Å, $\alpha = 99.141(5)$, $\beta = 108.802(5)$, $\gamma = 104.890(5)^\circ$, $V = 1628.4(12)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.285$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.581 mm⁻¹, $R = 0.1250$, $wR = 0.2481$.

Die erhaltenen Daten des Dinitro-Liganden **68** stimmen mit denen der Literatur^[85] überein.

Synthese von Nitrosyl-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)-eisen(III) (66)

a) Bei der Oxidation der Bidipyrinatoeisen(III)-Verbindung **25** mit AgNO₃ entsteht als Nebenprodukt der Nitrosyl-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III)-Komplex (**66**). Die Produktverteilung kann in Richtung Nitrosyl-Komplex **66** verschoben werden, indem abs. CH₂Cl₂ statt abs. AN eingesetzt und die Reaktionsdauer auf 1.5 h erhöht wird.

b) Für die gezielte Darstellung wird eine Lösung von Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**65**, 30 mg, 0.05 mmol) in 20 mL abs. CH₂Cl₂ mit halbkonzentrierter wässriger entgaster NaNO₂-Lösung (10 mL) für 1 h unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Nach ca. 20 min ist bereits ein Farbumschlag von braun nach tiefgrün zu erkennen. Die Phasen werden separiert und die organische Phase noch dreimal mit entgastem H₂O (je 20 mL) gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird das dunkelgrüne Rohprodukt chromatographisch gereinigt (Alox III, CH₂Cl₂). Der Komplex **66** eluiert als erste, leuchtend grüne Fraktion.

Ausbeute: a) 8 mg (8%).

b) 22 mg (73%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): Es konnte kein ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung erhalten werden, was vermutlich auf eine hohe Spindelokalisation auf das π -System und eine damit verbundene sehr schnelle Relaxationszeit zurückzuführen ist.

MS (MALDI-TOF): 578 ([M-NO]⁺).

MS (ESI): 578 ([M-NO]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm = 801 (sh m), 733 (sh m), 666 (sh m), 370 (s), 264 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2963, 2928, 2867, 1708 ($\nu(\text{NO})$), 1659 ($\nu(\text{NO})$), 1576, 1541, 1432, 1392, 1370, 1339, 1313, 1278, 1194, 1161, 1147, 1129, 1058, 1016, 958, 876, 785, 740, 617.

EPR (9.1147GHz, RT, CH₂Cl₂): $g = 2.00$;
 $g = 2.03$, $a_N = 16$ G.

Kristalldaten: C₃₄H₄₂N₅O₂Fe, 644.49, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.2146(13)$, $b = 12.3178(15)$, $c = 13.5420(16)$ Å, $\alpha = 71.152(14)$, $\beta = 76.099(14)$, $\gamma = 78.357(15)^\circ$, $V = 1550.9(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.303$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.525 mm⁻¹, $R = 0.0468$, $wR = 0.1121$.

Synthese von μ -Oxido-bis[(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)isen(III)] (69)

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**65**, 100 mg, 0.16 mmol) wird in CH₂Cl₂ (20 mL) gelöst und im Scheidetrichter mit wässriger KOH-Lösung (30%, 2 x 50 mL) ausgeschüttelt bis ein Farbwechsel von braun nach grün zu erkennen ist. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die organische Phase über KOH getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abdestilliert. Nach dem Trocknen liegt das Produkt **69** als grüner Feststoff vor.

Ausbeute: 94 mg (100%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 8.33$, 6.73, 5.84, 5.09, 4.80, 4.32, 4.09, 3.61, 3.31 (*br AB* und s, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a) 1.60, 1.59, 1.57 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 578$ ([M-OEOCorFeO]⁺).

HRMS (ESI): $m/z = \text{ber.}: 1173.5438$, $\text{gef.}: 1173.5477$ $\Delta = 3.9$ mmu ([M+H]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm = 934 (v w), 819 (v w), 627 (m), 456 (sh m), 370 (s).

Synthese von Fluorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)-eisen(III) (70)

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**65**, 100 mg, 0.16 mmol) wird in CH₂Cl₂ (50 mL) gelöst und mit halbkonzentrierter NaOH-Lösung (2-3x 20 mL) ausgeschüttelt. Die vollständige Umsetzung zum entsprechenden μ -Oxido-Komplex ist am Farbumschlag nach moosgrün zu erkennen. Die organische Phase wird anschließend mit einer halbkonzentrierten wässrigen KF-Lösung (3x 20 mL) umgesetzt, die zuvor mit HClO₄ (70%, 0.1 mL) angesäuert wurde. Dabei ist ein sofortiger Farbumschlag nach tiefgrün zu erkennen. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in möglichst wenig CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält das gewünschte Produkt als schwarzen kristallinen Feststoff.

Für die Darstellung *in situ* wird eine Lösung des μ -Oxido-Komplexes **69** in abs. CH₂Cl₂ mit einer Lösung von CsF in abs. *i*PrOH versetzt und umgehend vermessen.

Ausbeute: 76 mg (80%)

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 67.87, 38.55, 34.29, 29.60, 28.45, 25.86, 16.09 (*br s*, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a) 4.07, 3.62, 3.22, 2.27 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 578 ([M-F]⁺).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 597.2692, gef.: 597.2696, Δ = 0.40 mmu (M⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 632 (m), 528 (w), 454 (m), 368 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2970, 2872, 1727, 1643, 1576, 1541, 1508, 1467, 1374, 1337, 1262, 1163, 1058, 1018, 963, 878, 803, 756, 705, 683, 665, 580, 526.

SQUID: μ_{eff}/μ_B = 3.86.

EPR: (9.2253 GHz, 4 K, CH₂Cl₂): g_1 = 9.15, g_2 = 4.77, $g_3 \approx 2.00$.

Die g_3 -Komponente ist überlagert von einem radikalischen Signal und kann deshalb nur abgeschätzt werden.

Kristalldaten: C₃₄H₄₂N₄OFeF₂CH₃OH, 659.63, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, a = 12.763(5), b = 15.420(5), c = 18.686(5) Å, $\alpha = \gamma = 90.00$, $\beta = 109.153(5)^\circ$, $V = 3474(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.261$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.479 mm⁻¹, $R = 0.0606$, $wR = 0.1496$.

Synthese von Bromido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)-eisen(III) (71**)**

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**65**, 100 mg, 0.16 mmol) wird in CH₂Cl₂ (50 mL) gelöst und mit halbkonzentrierter NaOH-Lösung (2-3x 20 mL) ausgeschüttelt. Die vollständige Umsetzung zum entsprechenden μ -Oxido-Komplex ist am Farbumschlag nach moosgrün zu erkennen. Die organische Phase wird anschließend mit einer verdünnten

wässrigen KBr/HBr-Lösung (2 g/100 mL 2% HBr, 3x 20 mL) umgesetzt. Dabei ist ein sofortiger Farbumschlag nach rotbraun zu erkennen. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in möglichst wenig CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält das gewünschte Produkt **71** als schwarzen kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 101 mg (94%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 82.47, 46.63 (*br AB*, 4H, H3a, H17a), 43.39, 19.01 (*br AB*, 4H, H8a, H12a), 42.89 (*br s*, 2H, H5, H15), 36.64, 32.88 (*br AB*, 4H, H2a, H18a), 31.42, 20.17 (*br AB*, 4H, H7a, H13a), 5.50 (*br s*, 6H, H3b, H17b), 4.69 (*br s*, 6H, H2b, H18b), 4.23 (*br s*, 6H, H7b, H13b), 3.33 (*br s*, 6H, H8b, H12b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 657 (M⁺), 578 ([M-Br]⁺).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 578.2703, gef.: 578.2717 (M⁺), Δ = 1.4 mmu ([M-Br]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} / nm = 669 (m), 628 (m), 544 (m), 477 (m), 379 (s).

Mößbauer (α -Fe, RT): δ_{iso} = 0.08 mm s⁻¹, ΔE_{Q} = 3.55 mm s⁻¹;
 δ_{iso} = 0.16 mm s⁻¹, ΔE_{Q} = 0.54 mm s⁻¹.

SQUID: $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ = 4.02.

EPR (9.2268 GHz, 4 K, CH₂Cl₂): g_{\perp} = 3.99, g_{\parallel} = 2.00, a_{Br} = 41 G.

EPR (9.2183 GHz, 4 K, CH₂Cl₂/CHCl₃): g_1 = 4.35, g_2 = 3.99, g_3 = 2.00, a_{Br} = 42 G.

Kristalldaten: C₃₄H₄₂N₄OFeBr, 658.48, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 10.333, b = 12.186, c = 13.620 Å, α = 71.70°, β = 75.76°, γ = 79.33°, V = 1567.4 Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.395 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 1.789 mm⁻¹, R = 0.0410, wR = 0.0840.

Versuch zur Darstellung von Chlorido-(3,17-dimethyl-2,7,8,12,13,18-hexa-ethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (72)

Der nach der oben beschriebenen Synthese dargestellte Chlorido-(8,8'-dimethyl-3,3',4,4',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III)-Komplex (**29**, 100 mg, 0.19 mmol) wird in Form seiner ca. 6/1-Mischung mit dem Chlorido-(8,9'-dimethyl-3,3',4,4',8',9-hexaethyl-2,2'-bidipyrinato)-eisen(III) (**30**) als Edukt für AAIV eingesetzt. Bei der säulenchromatographischen Reinigung erhält man als 3. braune Produktfraktion die entsprechende Mischung der beiden Chlorido-Oxacorrolato-Eisen(III)-Derivate **72** und **73**. Da die beiden Verbindungen nicht voneinander trennbar sind, bezieht sich die folgende Analytik immer auf die Mischung der beiden Produkte. In den Fällen, in denen eine Zuordnung der Signale der Hauptspezies möglich ist, wird diese angegeben.

Ausbeute: 52 mg (48%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 74.96, 43.59 (*br AB*, 4H, H3a, H17a), 50.30 (*br s*, 6H, H7a, H13a), 46.75* (*br s*, 6H, H8a, H12a), 42.81 (*br s*, 2H, H5, H15), 40.54*, 39.65, 16.27 (*br AB*, 4H, H8a, H12a), 35.01, 31.27 (*br AB*, 4H, H2a, H18a), 20.42* (*br AB*, 2H, H7a, H13a), 17.26* (*br AB*, 2H, H8a, H12a), 4.74 (*br s*, 6H, H3b, H17b), 4.25 (*br s*, 6H, H2b, H18b), 3.70* (*br s*, 3H, H7b, H13b), 2.89 (*br s*, 6H, H8b, H12b).

Die Signale der unsymmetrischen Verbindung **73** sind mit * gekennzeichnet.

MS (MALDI-TOF): m/z = 585 (M⁺), 550 ([M-Cl]⁺).

MS (ESI): m/z = 550 ([M-Cl]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 657 (m), 613 (sh w), 534 (m), 471 (m), 376 (s).

EPR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit und der Neigung der Substanzlösung zur Kristallisation konnten keine auswertbaren Spektren erhalten werden.

Versuch zur Darstellung von Chlorido-(2,3,8,12,13,17,18-heptaethyl-7-methyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (74)

Bei der Darstellung des unsymmetrischen Liganden wird zunächst 3,4-Diethylpyrrol (**18**, 41 mg, 0.33 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) mit 3,3',4,4'-Tetraethyl-5,5'-diformyl-2,2'-bipyrrrol (**17**, 100 mg, 0.33 mmol) bei -62 °C unter Zugabe von POCl₃ (0.25 mL, 2.723 mmol) zur Reaktion gebracht. Innerhalb von 12 min Reaktionszeit erfolgt ein Farbumschlag von trübem gelb zu petrolblau, woraufhin die Mischung langsam auf -8 °C erwärmt wird. Dabei ist eine Verfärbung zu leuchtend violett zu erkennen. Nach weiteren 25 min Rühren wird eine frisch zubereitete Lösung von 3-Ethyl-4-methylpyrrol (**28**, 36 mg, 0.33 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) zugegeben und weitere 15 min bei -8 °C gerührt. Nach einem weiteren Farbumschlag zu rötlich-violett wird das Reaktionsgemisch schließlich gemäß AAllb aufgearbeitet. Direkt im Anschluss erfolgt die Oxidation zum Oxacorrol nach AAIV. Die erhaltene braune Produkt-fraktion besteht in diesem Fall aus einer Mischung von **74** und **72/73**, in der das Hauptprodukt durch mehrfache Umkristallisation unter großen Ausbeuteverlusten noch weiter angereichert werden kann. Die folgende Analytik bezieht sich immer auf die Mischung dieser Produkte. In den Fällen, in denen eine Zuordnung der Signale möglich ist, wird diese angegeben.

Ausbeute: 10 mg (3%)

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 74.48, 43.15 (*br AB*, 4H, H3a, H17a), 49.85 (*br s*, 3H, H7a, H13a), 46.12* (*br s*, 6H, H8a, H12a), 42.12 (*br s*, 2H, H5, H15), 40.46*, 39.12, 16.14 (*br AB*, 4H, H8a, H12a), 34.90, 30.99 (*br AB*, 4H, H2a, H18a), 30.44, 19.84 (*br AB*, 2H, H7a, H13a), 20.38* (*br AB*, 2H, H7a, H13a), 17.22* (*br AB*, 2H, H8a, H12a), 4.70 (*br s*, 6H, H3b, H17b), 4.22 (*br s*, 6H, H2b, H18b), 3.73 (*br s*, 3H, H7b, H13b), 2.87 (*br s*, 6H, H8b, H12b).

Die Signale der Nebenprodukte **72/73** sind mit * gekennzeichnet.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 564$ ($[M_{74}\text{-Cl}]^+$), 550 ($[M_{72/73}\text{-Cl}]^+$).

HRMS (ESI): $m/z =$ ber.: 564.2546, gef.: 564.2560, $\Delta = 1.4$ mmu ($[M_{74}\text{-Cl}]^+$)
ber.: 550.2390, gef.: 550.2403, $\Delta = 1.3$ mmu ($[M_{72/73}\text{-Cl}]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 658$ (m), 618 (sh w), 534 (m), 471 (m), 375 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2963, 2929, 2869, 1576, 1545, 1466, 1425, 1335, 1272, 1199, 1165, 1129, 1059, 1017, 958, 877, 789, 756, 685$.

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 290$ ($\nu(\text{Fe-Cl})$).

EPR (9.2266 GHz, 30K, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$): $g_1 = 5.87$, $g_2 = 3.92$, $g_3 = 2.02$.

Die g_3 -Komponente ist überlagert von einem radikalischen Signal und kann deshalb nur abgeschätzt werden.

Versuch zur Darstellung von Iodido-(7,13-dimethyl-2,3,8,12,17,18-hexa-ethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (75)

Für die Synthese wird die Mischung aus Chlorido-(7,13-dimethyl-2,3,8,12,17,18-hexaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**72**) und Chlorido-(7,12-dimethyl-2,3,8,13,17,18-hexaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**73**) (30 mg, 0.05 mmol) gemäß AAV eingesetzt. Da die beiden entsprechenden Iodido-Verbindungen nicht voneinander trennbar sind, bezieht sich die folgende Analytik immer auf die Mischung der beiden Produkte. In den Fällen, in denen eine Zuordnung der Hauptspezies möglich ist, wird nur diese angegeben.

Ausbeute: 33 mg (95%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 87.79, 54.73$ (br AB, 4H, H3a, H17a), 51.93 (s, 6H, H7a, H13a), 48.21, 23.99 (br AB, 4H, H8a, H12a), 45.47 (br s, 2H, H5, H15), 38.02, 34.76 (br AB, 4H, H2a, H18a), 6.37 (br s, 6H, H3b, H17b), 5.20 (br s, 6H, H2b, H18b), 4.01 (br s, 6H, H2b, H18b).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 550$ ($[M\text{-I}]^+$).

MS (ESI): $m/z = 550$ ($[M\text{-I}]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 681$ (m), 635 (sh w), 553 (m), 490 (m), 381 (s).

EPR (9.2265 GHz, 4 K, CH_2Cl_2): $g_{\perp} = 4.12$, $g_{\parallel} = 2.01$, $a_{\parallel} = 51$ G.

Kristalldaten: $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{FeIO}$, 677.41, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.4155(9)$, $b = 11.5318(10)$, $c = 14.1371(14)$ Å, $\alpha = 66.873(10)$, $\beta = 73.170(11)$, $\gamma = 88.987(11)^\circ$, $V = 1485.7(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.514$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 1.578 mm⁻¹, $R = 0.0273$, $wR = 0.0683$.

Synthese von Iodido-(3,17-dimethyl-2,7,8,12,13,18-hexaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (76)

Die Synthese erfolgt ausgehend von Chlorido-(3,17-dimethyl-2,7,8,12,13,18-hexaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**78**, 30 mg, 0.05 mmol) nach AAV.

Ausbeute: 32 mg (93%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 137.74 (s, 6H, H3a, H17a), 47.92, 23.32 (*br AB*, H8a, H12a), 45.25 (*br s*, 2H, H5, H15), 38.29, 34.74 (*br AB*, 4H, H2a, H18a), 31.56, 22.09 (*br AB*, 4H, H7a, H13a), 5.29 (*br s*, 6H, H2b, H18b), 4.80 (*br s*, 6H, H7b, H13b), 3.86 (*br s*, 6H, H8b, H12b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 550 ([M-I]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 680 (m), 636 (sh w), 553 (m), 489 (m), 381 (s).

EPR (9.2231 GHz, 4 K, CH₂Cl₂): g_{\perp} = 4.10, g_{\parallel} = 2.01, a_I = 53 G.

Synthese von Iodido-(2,3,17,18-tetraethyl-7,8,12,13-tetramethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**77**)

Die Darstellung wird nach AAV unter Verwendung von Chlorido-(2,3,17,18-tetraethyl-7,8,12,13-tetramethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**79**, 20 mg, 0.04 mmol) durchgeführt.

Ausbeute: 22 mg (93%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 136.97 (s, 6H, H3a, H17a), 71.32 (s, 6H, H2a, H18a), 49.01, 24.41 (*br AB*, 4H, H8a, H12a), 45.47 (*br s*, 2H, H5, H15), 31.28, 22.16 (*br AB*, 4H, H7a, H13a), 4.82 (*br s*, 6H, H7b, H13b), 3.84 (*br s*, 6H, H8b, H12b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 522 ([M-I]⁺).

MS (ESI): m/z = 522 ([M-I]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 685 (m), 638 (sh w), 556 (m), 489 (m), 380 (s).

EPR (9.2255 GHz, 4 K, CH₂Cl₂): g_{\perp} = 4.00, g_{\parallel} = 2.01, a_I = 49 G.

Kristalldaten: C₃₀H₃₄N₄OFeI, 649.36, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 10.171(2), b = 12.809(3), c = 12.965(6) Å, α = 102.60(3), β = 104.45(3) γ = 108.61(2)°, V = 1466.3(6) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.471 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 1.595 mm⁻¹, R = 0.0718, wR = 0.1652.

Synthese von Chlorido-(3,17-dimethyl-2,7,8,12,13,18-hexaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**78**)

Die Synthese erfolgt gemäß AAIV, wobei μ -Oxido-bis[(4,4'-dimethyl-3,3',8,8',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III)] (**88**, 100 mg, 0.09 mmol) ohne vorherige Aufreinigung als Edukt eingesetzt wird. Bei der säulenchromatographischen Reinigung erhält man neben der 3. braunen Produktfraktion noch eine 2. grüne Fraktion, die als entsprechender Nitrosyl-Komplex **105** identifiziert wurde.

Analytische Daten von Verbindung HEDMOCorFeNO [105, Ausbeute: 1-2 mg (1% bezogen auf das eingesetzte 3,3'-Diethyl-4,4'-dimethyl-5,5'-diformyl-2,2'-bipyrrrol)]

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): Es konnte kein ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung erhalten werden, was vermutlich auf eine hohe Spindichte auf dem π -System und eine damit verbundene sehr schnelle Relaxationszeit zurückzuführen ist.

MS (ESI): $m/z = 550$ ([M-NO]⁺).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 550$ ([M-NO]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} / \text{nm} = 645$ (sh m), 619 (m), 512 (sh m), 381 (s).

EPR (9.2293 GHz, 4K, CH₂Cl₂): $g = 2.03$;
 $g = 2.01$, $a_N = 17$ G.

Kristalldaten: C₃₂H₃₈N₅O₂Fe, 580.52, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.8797(13)$, $b = 12.6752(16)$, $c = 13.0235(16)$ Å, $\alpha = 69.773(14)$, $\beta = 77.350(15)$, $\gamma = 82.475(15)^\circ$, $V = 1490.5(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.294$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.543 mm⁻¹, $R = 0.0382$, $wR = 0.0906$.

Analytische Daten von Verbindung HEDMOCorFeCl [78, Ausbeute: 9 mg (8% bezogen auf das eingesetzte 3,3'-Diethyl-4,4'-dimethyl-5,5'-diformyl-2,2'-bipyrrrol)]

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 114.03$ (*br s*, 6H, H3a, H17a), 40.25 (*br s*, 2H, H5, H15), 38.44, 16.02 (*br AB*, 4H, H8a, H12a), 35.51, 30.66 (*br AB*, 4H, H2a, H18a), 30.13, 20.39 (*br AB*, 4H, H7a, H13a), 4.30 (*br s*, 6H, H2b, H18b), 3.78 (*br s*, 6H, H7b, H13b), 2.78 (*br s*, 6H, H8b, H12b).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 585$ (M⁺), 550 ([M-Cl]⁺).

HRMS (ESI): $m/z = \text{ber.}: 550.2390$, $\text{gef.}: 550.2397$, $\Delta = 0.7$ mmu ([M-Cl]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} / \text{nm} = 659$ (m), 614 (sh w), 534 (m), 471 (m), 376 (s).

EPR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit und der Neigung der Substanzlösung zur Kristallisation konnten keine auswertbaren Spektren erhalten werden.

Synthese von Chlorido-(2,3,17,18-tetraethyl-7,8,12,13-tetramethyl-10-oxa-corrolato)eisen(III) (79)

Die Synthese erfolgt gemäß AAIV, wobei μ -Oxido-bis[(8,8',9,9'-tetraethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III)] (100 mg, 0.10 mmol) als Rohprodukt eingesetzt wird. Bei der säulenchromatographischen Reinigung eluiert als 2. grüne Fraktion der entsprechende Nitrosyl-Komplex vor der 3. braunen Produktfraktion.

Analytische Daten von Verbindung TETMOCorFeNO [Ausbeute: 1 mg (1% bezogen auf das eingesetzte 3,3',4,4'-Tetramethyl-5,5'-diformyl-2,2'-bipyrrrol)]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): Es konnte kein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung erhalten werden, was vermutlich auf eine hohe Spindichte auf dem π -System und eine damit verbundene sehr schnelle Relaxationszeit zurückzuführen ist.

MS (ESI): $m/z = 522$ ($[\text{M-NO}]^+$).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 522$ ($[\text{M-NO}]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 648$ (sh m), 626 (m), 521 (sh m), 379 (s).

EPR (9.2248 GHz, 4K, CH_2Cl_2): $g = 2.03$;
 $g = 2.01$, $a_{\text{N}} = 16$ G.

Analytische Daten von Verbindung TETMOCorFeCl [79, Ausbeute: 5 mg (5% bezogen auf das eingesetzte 3,3',4,4'-Tetramethyl-5,5'-diformyl-2,2'-bipyrrrol)]

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 112.92 (*br s*, 6H, H3a, H17a), 66.04 (*br AB*, 4H, H2a, H18a), 40.61 (*br s*, 2H, H5, H15), 39.45, 16.75 (*br AB*, 4H, H8a, H12a), 30.14, 20.72 (*br AB*, 4H, H7a, H13a), 3.83 (*br s*, 6H, H7b, H13b), 2.78 (*br s*, 6H, H8b, H12b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 557 (M⁺), 522 ([M-Cl]⁺).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 522.2077, gef.: 522.2081, Δ = 0.40 mmu ([M-Cl]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 657 (m), 613 (sh w), 534 (m), 470 (m), 375 (s).

EPR: Aufgrund der schlechten Löslichkeit und der Neigung der Substanzlösung zur Kristallisation konnten keine auswertbaren Spektren erhalten werden.

Kristalldaten: C₃₀H₃₆N₄OFeCl, 543.93, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 10.2966(14), b = 16.708(2), c = 16.789(2) Å, α = 66.841(14), β = 87.343(16), γ = 81.091(16)°, V = 2623.3(6) Å³, Z = 4, ρ_{calc} = 1.377 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.704 mm⁻¹, R = 0.0422, wR = 0.1087.

Versuch zur Darstellung von Chlorido-(2,3,8,17,18-pentaethyl-7,12,13-trimethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (80)

Die Darstellung erfolgt analog zu der für Verbindung **74** beschriebenen, wobei anstelle von 3,4-Diethylpyrrol (**18**) 3,4-Dimethylpyrrol (32 mg, 0.33 mmol) eingesetzt wird. Die Reaktion mit 3,3',4,4'-Tetraethyl-5,5'-diformyl-2,2'-bipyrrrol (**17**, 101 mg, 0.33 mmol) erfolgt bei -10 °C. Während der Reaktionszeit von 40 min ist ein Farbumschlag von trübe gelb über blau nach leuchtend violett zu beobachten. Die Zugabe von 3-Ethyl-4-methyl-pyrrol (**28**, 36 mg, 0.33 mmol) erfolgt im Anschluss bei -60 °C. Nach weiteren 25 min Rühren, bei denen die Temperatur langsam auf -5 °C angehoben wird, erfolgt die Komplexierung und Aufarbeitung gemäß AAI mit anschließender Oxidation nach AAIV. Die erhaltene braune Produktfraktion besteht aus einer Mischung von **80** und **72/73**, die säulenchromatographisch nicht weiter getrennt werden kann. Eine Anreicherung des Hauptprodukts ist nur unter großen Ausbeuteverlusten durch mehrfache Umkristallisation möglich. Die folgende Analytik bezieht sich deshalb immer auf die Produktmischung. In den Fällen, in denen eine Zuordnung der Signale zur Hauptspezies möglich ist, wird diese angegeben.

Ausbeute: 4 mg (2%)

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 74.08, 43.39 (*br AB*, 4H, H3a, H17a), 49.74 (*br s*, 6H, H7a, H13a), 45.99 (*br s*, 3H, H8a, H12a), 42.60 (*br s*, 2H, H5, H15), 40.50*, 39.35, 16.16 (*br AB*, 2H, H8a, H12a), 34.83, 30.98 (*br AB*, 4H, H2a, H18a), 20.49* (*br AB*, 2H, H7a, H13a), 17.32* (*br*

AB, 2H, H8a, H12a), 4.69 (*br s*, 6H, H3b, H17b), 4.24 (*br s*, 6H, H2b, H18b), 2.86 (*br s*, 3H, H8b, H12b).

Die Signale der Nebenprodukte **72/73** sind mit * gekennzeichnet.

MS (MALDI-TOF): m/z = 585 ($M_{72/73}^+$), 550 ($[M_{72/73}-Cl]^+$), 536 ($[M-Cl]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} / nm = 657 (m), 617 (sh w), 534 (m), 471 (m), 375 (s).

EPR (9.2258 GHz, 4 K, CH_2Cl_2): g_1 = 5.53, g_2 = 3.99, g_3 = 2.02

Die g_3 -Komponente ist überlagert von einem radikalischen Signal und kann deshalb nur abgeschätzt werden.

Synthese von Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-thiacorrolato)-eisen(III) (84)^[77]

Eine Mischung aus 3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-bipyrrrol (**81**, 150 mg, 0.62 mmol) und Bis(3,4-diethyl-5-formyl-2-pyrryl)sulfid (**82**, 205 mg, 0.62 mmol) wird in 6 mL THF sowie 6 mL MeOH gelöst. Bei Raumtemperatur wird $BF_3 \cdot OEt_2$ (3 mL, 25 mmol) zugetropft und für 14 h gerührt. Die Lösung wird mit CH_2Cl_2 (30 mL) auf genommen und mit wässriger NaOH (5%, 3 x 20 mL) neutralisiert und gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt in 60 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und mit einer Lösung von $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (1.50 g, 7.54 mmol) in MeOH (40 mL) versetzt. Nach anschließender Zugabe von NaOAc (6.02 g, 0.07 mol) wird die Mischung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird daraufhin entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Alox III, *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 4/1, CH_2Cl_2). Das gewünschte Produkt **84** eluiert als zweite braun-grüne Fraktion.

Ausbeute: 163 mg (41%).

¹H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 68.18, 46.78, 43.17, 33.74, 29.37, 21.30, 14.92, 12.20 (*br AB* und *s*, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a) 5.29, 4.24, 3.90, 3.22 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 594.2474, gef.: 594.2468; Δ = -0.6 mmu ($[M-Cl]^+$).

HRMS (MALDI-TOF): m/z = ber.: 594.2480, gef.: 594.2485 Δ = 0.5 mmu ($[M-Cl]^+$).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} / nm = 657 (m), 621 (sh w), 539 (m), 471 (m), 385 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2963, 2928, 2868, 1589, 1544, 1461, 1409, 1373, 1336, 1314, 1273, 1225, 1188, 1154, 1113, 1055, 1019, 959, 879, 792.

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 295 ($\nu(Fe-Cl)$).

EPR (9.2212 GHz, 4K, CH₂Cl₂/CHCl₃): ($g = 8.65$), $g_1 = 5.86$, $g_2 = 3.97$, $g_3 = 2.01$, ($g = 2.00$).

Die g -Werte in Klammern entsprechen überlagerten Signalen.

Mößbauer (α -Fe, RT): $\delta_{\text{iso}} = 0.16 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 3.10 \text{ mm s}^{-1}$;

$\delta_{\text{iso}} = 0.14 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.47 \text{ mm s}^{-1}$.

SQUID: $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 3.78$.

Der Wert ist als vorläufig anzusehen, da eine Datenanpassung mit besserem Modell noch aussteht.

Kristalldaten: C₃₄H₄₂ClFeN₄S·2CH₂Cl₂, 799.93, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.6272(13)$, $b = 24.0521(18)$, $c = 13.4313(12) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 105.247(12)^\circ$, $V = 3935.6(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.350 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 0.806 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.0434$, $wR = 0.1169$.

Versuch zur Darstellung von Fluorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-thiacorrolato)-eisen(III) (85)

Eine Lösung von Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-thiacorrolato)eisen(III) (**84**, 50 mg, 0.08 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) wird mit halbkonzentrierter NaOH-Lösung (3x 10 mL) ausgeschüttelt. Anschließend wird die organische Phase mit einer verdünnten wässrigen CsF/HClO₄-Lösung (2 g/100 mL, 1% HClO₄, 3x 10 mL) umgesetzt und die Phasen separiert. Die organische Phase wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Das Rohprodukt wird in möglichst wenig CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan umkristallisiert. Als Produkt erhält man eine Mischung aus zwei unterschiedlichen Verbindungen, die nicht getrennt werden konnten. Die spektroskopischen Untersuchungen beziehen sich deshalb immer auf die Mischung.

Ausbeute: 42 mg.

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta_{85} = 54.91, 46.60, 35.72, 29.94, 26.26, 19.86, 14.95, 13.35$ (*br AB* und *s*, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a), 4.50, 4.15, 3.96, 3.36 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

$\delta = 33.84, 22.78, 21.98, 17.35, 13.81, 11.58, 10.47, 7.44$ (*br AB* und *s*, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a), 2.45 (*br m*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 594$ (OESCorFe⁺).

MS (ESI): $m/z = 594$ (OESCorFe⁺).

Synthese von Bromido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-thiacorrolato)-eisen(III) (86)

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-thiacorrolato)eisen(III) (**84**, 50 mg, 0.08 mmol) wird in CH₂Cl₂ (20 mL) gelöst und mit halbkonzentrierter NaOH-Lösung (3x 10 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird anschließend mit einer verdünnten wässrigen KBr/HBr-Lösung (2 g/100 mL, 0.5% HBr, 4x 10 mL) umgesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in möglichst wenig CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält die gewünschte Verbindung **86** als schwarzen kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 51 mg (94%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 74.10, 48.41, 46.86, 38.04, 35.19, 30.91, 21.56, 18.17, 12.21 (*br AB* und *s*, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a), 6.04, 4.66, 4.35, 3.66 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 594 ([M-Br]⁺).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 594.2474, gef.: 594.2467; Δ = -0.7 mmu ([M-Br]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 674 (m), 631 (sh w), 555 (m), 482 (m), 399 (s).

EPR (9.2219 GHz, 4 K, CH₂Cl₂/CHCl₃): g_{\perp} = 3.99, g_{\parallel} = 2.00, a_{Br} = 43 G.

SQUID: μ_{eff}/μ_B = 3.85.

Der Wert ist als vorläufig zu betrachten, da bisher noch keine endgültige Anpassung der Messkurve vorliegt.

Synthese von Iodido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-thiacorrolato)-eisen(III) (87)

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-thiacorrolato)eisen(III) (**84**, 50 mg, 0.08 mmol) wird in CH₂Cl₂ (20 mL) gelöst und mehrfach mit halbkonzentrierter NaOH-Lösung (3x 10 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit einer verdünnten wässrigen KI/HClO₄-Lösung (3 g/100 mL, 0.5% HClO₄, 4x 10 mL) umgesetzt, abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation des so erhaltenen Rohprodukts aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan erhält man den gewünschten Komplex **87** als schwarzen kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 54 mg (93%).

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 81.50, 51.55, 44.82, 36.82, 33.20, 22.64, 13.42 (*br AB* und *s*, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a), 7.06, 5.18, 5.00, 4.22 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 594$ ($[M-I]^+$).

UV-Vis(CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} / \text{nm} = 679$ (m), 646 (sh w), 558 (m), 486 (m), 398 (s).

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2963, 2927, 2867, 1588, 1460, 1412, 1272, 1335, 1272, 1248, 1221, 1189, 1154, 1112, 1054, 1019, 957, 879, 848, 793, 737$.

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 301, 252, 229, 207, 176$ ($\nu(\text{Fe-I})$), 128, 112.

EPR (9.2202 GHz, 4 K, CH₂Cl₂/CHCl₃): $g_1 = 4.60, g_2 = 3.75, g_3 = 1.99, a_I = 51$ G.

Kristalldaten: C₃₄H₄₂N₄SFeI, 721.53, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.3579(12)$, $b = 12.8040(16)$, $c = 13.9875(16)$ Å, $\alpha = 92.363(14)$, $\beta = 104.605(13)$, $\gamma = 105.024(14)^\circ$, $V = 1722.4(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.391$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 1.422 mm⁻¹, $R = 0.1073$, $wR = 0.2648$.

Synthese von μ -Oxido-bis[(4,4'-dimethyl-3,3',8,8',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidi-pyrrinato)eisen(III)] (88)

Die Synthese erfolgt gemäß AAla, wobei 3,4-Diethylpyrrol (**18**, 100 mg, 0.81 mmol) sowie 3,3'-Diethyl-5,5'-diformyl-4,4'-dimethylbipyrrol (95 mg, 0.33 mmol) für die Ligandensynthese verwendet wird.

Ausbeute: 59 mg (33%)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 12.29$ (*br s*, 4H, H10, H10'), 8.23, 5.99 (*br AB*, 8H, H8a, H8a'), 8.07 (*br s*, 12H, H4a, H4a'), 7.81 (*br s*, 4H, H6, H6'), 5.45, 4.12 (*br AB*, 8H, H3a, H3a'), 5.29, 4.94 (*br AB*, 8H, H9a, H9a'), 1.37 (*br s*, 24H, H8b, H8b', H3b, H3b'), 1.28 (*br s*, 12H, H9b, H9b').

MS (ESI): $m/z = 1089$ ($[M+H]^+$), 536 ($[M-\text{DMHEBDPFeO}]^+$).

HRMS (ESI): $m/z = \text{ber.: } 1089.5227$, $\text{gef.: } 1089.5269$, $\Delta = 0.42$ mmu ($[M+H]^+$).

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} / \text{nm} = 792$ (m), 733 (w), 434 (sh s), 398 (s), 362 (sh s).

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2960, 2927, 2867, 1589, 1562, 1450, 1416, 1397, 1266, 1236, 1178, 1148, 1119, 956, 818$ ($\nu(\text{Fe-O-Fe})$).

Kristalldaten: C₆₄H₈₀N₈Fe₂O, 1089.06, tetragonal, Raumgruppe $P4_2/c$, $a = 15.7060(5)$, $b = 15.7060(5)$, $c = 26.2060(13)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 6464.5(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.221$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.578 mm⁻¹, $R = 0.0642$, $wR = 0.1616$.

Synthese von μ -Oxido-bis[(8,8',9,9'-tetraethyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III)] (89)

Die Synthese erfolgt nach AAla unter Verwendung von 3,4-Diethylpyrrol (**18**, 100 mg, 0.81 mmol) sowie 5,5'-Diformyl-3,3',4,4'-tetramethyl-2,2'-bipyrrol (81 mg, 0.33 mmol) für die Ligandensynthese.

Ausbeute: 49 mg (29%)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.64 (*br s*, 4H, H10, H10'), 8.36, 6.04 (*br AB*, 8H, H8a, H8a'), 7.96 (*br s*, 12H, H4a, H4a'), 7.66 (*br s*, 4H, H6, H6'), 5.43, 5.23 (*br AB*, 8H, H9a, H9a'), 5.15 (*br s*, 12H, H3a, H3a'), 1.38 (*br s*, 12H, H8b, H8b'), 1.32 (*br s*, 12H, H9b, H9b').

MS (ESI): m/z = 1033 ([M+H]⁺), 508 ([M-TMTEBDPFeO]⁺).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 1033.4601, gef.: 1033.4645, Δ = 0.44 mmu ([M+H]⁺).

ber.: 508.2280, gef.: 508.2284, Δ = 0.4 mmu ([M-TETMBDPFeO]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 796 (m), 737 (w), 434 (sh s), 398 (s), 364 (sh s).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2960, 2926, 2865, 1592, 1560, 1415, 1392, 1261, 1240, 1179, 1146, 1112, 941, 816 ($\nu(\text{Fe-O-Fe})$), 794.

Kristalldaten: C₆₀H₇₂N₈Fe₂O, 1032.96, orthorhombisch, Raumgruppe Pbca, a = 24.5904(15), b = 17.2154(8), c = 27.1781(12) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, V = 11505.4(10) Å³, Z = 8, ρ_{calc} = 1.291 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.645 mm⁻¹, R = 0.0380, wR = 0.0844.

Versuch zur Darstellung von μ -Oxido-bis[(8,8'-dimethyl-3,3',4,4',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III)] (90)

Die Synthese erfolgt gemäß AAlb. Hierbei werden 25 mg (0.04 mmol) der Mischung aus Chlorido-(8,8'-dimethyl-3,3',4,4',9,9'-hexaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) (**29**) Chlorido-(8,9'-dimethyl-3,3',4,4',8,9-hexaethyl-2,2'-bidipyrinato)eisen(III) (**30**) für die Umsetzung mit NaOH verwendet.

Ausbeute: 23 mg (98%)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 11.80 (*br s*, 4H, H10, H10'), 9.28 (*br s*, 12H, H8a, H8a'), 8.02 (*br s*, 4H, H6, H6'), 7.15, 6.10 (*br AB*, 8H, H4a, H4a'), 5.11, 4.64 (*br AB*, 8H, H9a, H9a'), 5.11, 4.30 (*br AB*, 8H, H3a, H3a'), 1.48 (*br s*, 12H, H4b, H4b'), 1.34 (*br s*, 12H, H3b, H3b'), 1.27 (*br s*, 12H, H9b, H9b').

MS (MALDI-TOF): m/z = 1088 (M⁺), 536 ([M-BDPFeO]⁺).

HRMS (ESI): ber.: 536.2602, gef.: 536.2610, Δ = 0.8 mmu ([M-BDPFeO]⁺).

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 795 (\text{m}), 737 (\text{w}), 446 (\text{sh s}), 398 (\text{s}), 369 (\text{sh s})$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2960, 2926, 2866, 1593, 1560, 1450, 1417, 1396, 1380, 1338, 1271, 1232, 1177, 1147, 1118, 1056, 1016, 985, 956, 937, 875, 832, 816 (\nu(\text{Fe-O-Fe})), 791$.

Versuch zur Darstellung von Bisimidazolato-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrrinato)ferrat(III) (92)

Unter Inertgasatmosphäre wird μ -Oxido-bis[(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrrinato)-eisen(III)] (**26**, 18 mg, 0.016 mmol) in 10 mL abs. Pentan gelöst. Dazu werden 10 μL TMS-Im gegeben und bei RT für 10 min gerührt. Das Rohprodukt fällt dabei als schwarz-brauner feinkristalliner Feststoff aus der Lösung aus. Die überstehende violette Lösung wird vorsichtig abpipettiert und das Rohprodukt mit abs. Pentan (4x 4 mL) gewaschen. Trocknen am Hochvakuum liefert das Rohprodukt **92** als schwarzen Feststoff. Da sich der Komplex in Lösung zersetzt (u.a. zu **91**), beziehen sich die erhaltenen ^1H -NMR-Daten auf die Mischung. Die EPR-Probe wurde direkt im Probenröhrchen dargestellt.

Versuche zur weiteren Reinigung des Produkts durch Umkristallisation scheiterten an der hohen Reaktivität der Verbindung in Lösung, wobei auch unter Inertgasatmosphäre innerhalb einiger Minuten eine vollständige Demetallierung eintritt. Diese anhand des Farbumschlags von braungrün nach petrolblau erkennbare Reaktion liefert nach chromatographischer Aufreinigung (Alox III, Laufmittel n -Hexan/ CH_2Cl_2 4/1) die beiden Verbindungen **93** und **94** als 2. dunkelblaue und 3. türkise Fraktion.

Analytische Daten von Verbindung [OEBDPF FeIm_2] (92, Ausbeute: 20 mg Rohprodukt)

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta_{92} = 33.50, 29.08, 24.38, 21.95$ (*br AB*, 16H, H3a, H3a', H4a, H4a', H8a, H8a', H9a, H9a'), 3-0 ppm (*br m*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b'), -1.98, -2.34 (*br s*, 4H, H_{Im});

$\delta_{91} = 32.21, 30.22, 28.58, 24.10, 23.64, 22.83, 9.46, 8.77$ (*br AB*, 16H, H3a, H3a', H4a, H4a', H8a, H8a', H9a, H9a'), 3-0 ppm (*br m*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b'), -2.72, -3.02, -3.33 (*br s*, 3H, H_{Im}).

Die Signale der meso-Protonen sind vermutlich stark verbreitert und können nicht detektiert werden. Ein Signal der Imidazol-Protonen des Bisimidazol-Komplexes wird von denen der Monoimidazol-Verbindung überlagert.

MS (ESI): $m/z = 701$ ($[\text{M}_{92}+\text{H}]^+$), 632 ($[\text{M}_{91}+\text{H}]^+$), 564 ($[\text{M}_{92}-2\text{Im}]^+$).

HRMS (ESI): $m/z =$ ber.: 653.3026, gef.: 653.3849; $\Delta = 2.3$ mmu ($[\text{M}_{91}+\text{Na}]^+$).

ber.: 632.3284, gef.: 632.3298; $\Delta = 2.3$ mmu ($[\text{M}_{91}+\text{H}]^+$).

UV-Vis-NIR (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 1188 (\text{w}), 1036 (\text{w}), 793 (\text{m}), 753 (\text{sh m}), 399 (\text{s})$.

EPR (9.2258 GHz, 4K, CH_2Cl_2): $g_1 = 2.59, g_2 = 2.22, g_3 = 1.85$.

Analytische Daten von Verbindung H₂OEBDPI_m [93, Ausbeute: 3 mg (18%)]

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 11.79 (*br s*, 2H, NH), 8.06, 7.51, 7.17 (*s*, 3H, Im-*H*), 7.02 (*s*, 1H, α -H), 6.93, 6.84 (*s*, 2H, *meso*-H), 2.97 (*q*, 3J = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₃), 2.82 (*q*, 3J = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₃), 2.74 (*q*, 3J = 7.5 Hz, 2H, CH₂CH₃), 2.71-2.60 (*m*, 6H, CH₂CH₃), 2.57 (*q*, 3J = 7.5 Hz, 2H, CH₂CH₃), 2.49 (*q*, 3J = 7.5 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.35 (*t*, 3J = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.28-1.17 (*m*, 15H, CH₂CH₃), 1.09 (*t*, 3J = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.02 (*t*, 3J = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.5, 154.3, 149.6, 146.3, 146.2, 143.9, 137.6, 135.8, 134.4, 133.6, 131.3, 130.5, 129.5, 128.8, 128.2 (Im-C $_{\alpha}$, C $_{\beta}$), 136.2, 129.7, 118.0 (C_{Im}), 128.3 (H-C $_{\alpha}$), 117.7, 116.9 (*meso*-C), 19.2, 19.0, 18.2, 18.1, 17.8, 17.7, 17.4 (CH₂CH₃), 17.2, 17.0, 16.9, 16.7, 15.2, 15.1, 14.7, 14.6 (CH₂CH₃).

MS (ESI): m/z = 577 ([M+H]⁺).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 577.4013, gef.: 577.4010; Δ = -0.3 mmu ([M+H]⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 599 (*s*), 431 (*w*), 340 (*m*), 268 (*m*).

Analytische Daten von Verbindung H₂OEBDPI_{m2} [94, Ausbeute: 7 mg (35%)]

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 11.69 (*br s*, 2H, NH), 8.04, 7.58, 7.14 (*s*, 3H, Im-*H*), 6.91, (*s*, 2H, *meso*-H), 2.81 (*q*, 3J = 7.2 Hz, 4H, CH₂CH₃), 2.70 (*q*, 3J = 7.4 Hz, 4H, CH₂CH₃), 2.67 (*q*, 3J = 7.4 Hz, 4H, CH₂CH₃), 2.56 (*q*, 3J = 7.4 Hz, 4H, CH₂CH₃), 1.24 (*t*, 3J = 7.5 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.23 (*t*, 3J = 7.6 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.09 (*t*, 3J = 7.5 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.07 (*t*, 3J = 7.5 Hz, 6H, CH₂CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.2, 149.6, 143.7, 138.1, 136.4 (C_{Im}), 130.3, 130.0 (C_{Im}), 129.7, 128.7, 127.1, 118.2 (C_{Im}), 117.7 (*meso*-C), 18.6, 18.4, 18.1, 17.8 (CH₂CH₃), 17.4, 17.2, 15.7, 14.9 (CH₂CH₃).

MS (ESI): m/z = 643 ([M+H]⁺), 322 ([M+2H]²⁺).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 643.4231, gef.: 643.4235; Δ = 0.4 mmu ([M+Na]⁺).

ber.: 322.2152, gef.: 322.2152; Δ = 0.0 mmu ([M+2H]²⁺).

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} / nm = 660 (*s*), 620(*s*), 427 (*w*), 336 (*m*), 275 (*s*).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2966, 2931, 1596, 1499, 1435, 1394, 1329, 1294, 1275, 1226, 1201, 1190, 1145, 1104, 1055, 1006, 949, 905, 848, 821, 772, 678, 657.

Kristalldaten: C₄₀H₅₀N₈, 642.88, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.791(9)$, $b = 11.162(9)$, $c = 18.593(16)$ Å, $\alpha = 74.26(10)$, $\beta = 89.97(11)$, $\gamma = 85.37(10)^\circ$, $V = 1750(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.220$ g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.074 mm⁻¹, $R = 0.0599$, $wR = 0.1066$.

Synthese von Bis(trimethylphosphin)-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrrinato)eisen(III)chlorid (95)

Unter Inertgasatmosphäre wird eine Lösung von Chlorido-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrrinato)eisen(III) (46 mg, 0.077 mmol) in 5 mL abs. CH₂Cl₂ mit PMe₃ (0.05 mL, 0.04 g, 0.48 mmol) versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt bei der Zugabe umgehend von orange-braun nach tiefgrün um. Das Lösungsmittel wird zusammen mit dem überschüssigen PMe₃ im Hochvakuum bei 30 ° C entfernt. Man erhält das Produkt in Form eines schwarz-grünen Lacks. Für die EPR- und UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen wurde die Substanz in dem entsprechenden Probengefäß *in situ* hergestellt.

Ausbeute: quantitativ.

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 43.99, 40.65, -1.77, -6.36$ (*br s*, 16H, H3a, H3a', H4a, H4a', H8a, H8a', H9a, H9a'), 21.63 (*br s*, 2H, H10, H10'), 9.65 (*br s*, 2H, H6, H6'), 3.26, 1.33, 1.00, 0.29 (*br s*, 24H, H3b, H3b', H4b, H4b', H8b, H8b', H9b, H9b'), -10.63 (*br s*, 18H, P(CH₃)₃).

MS (ESI): $m/z = 716$ ([M-Cl]⁺), 640 ([M-PMe₃-Cl]⁺), 564 ([M-2PMe₃-Cl]⁺).

UV-Vis-NIR (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 750$ (m), 668 (sh m), 636 (m), 573 (sh s), 423 (s).

EPR (9.2268 GHz, 4 K, CH₂Cl₂): $g_1 = 2.51$, $g_2 = 2.21$, $g_3 = 1.86$.

Synthese von Perchlorato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)-eisen(III) (96)

a) Die Synthese erfolgt nach AAIV, wobei OEBDPFeCl (25, 40 mg, 0.07 mmol) und AgClO₄ (150 mg, 0.73 mmol) anstelle von AgNO₃ eingesetzt wird.

b) Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**65**, 20 mg, 0.03 mmol) wird in CH₂Cl₂ (50 mL) gelöst und viermal mit einer wässrigen Lösung aus NaClO₄ (200 mg, 1.63 mmol) und AgClO₄ (200 mg, 0.96 mmol) in 50 mL 0.1M HClO₄ ausgeschüttelt. Dabei ist ein Farbumschlag nach weinrot zu erkennen. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird in möglichst wenig CH₂Cl₂ aufgenommen, filtriert und aus CH₂Cl₂/n-Hexan umkristallisiert. Man erhält das gewünschte Produkt als schwarzen kristallinen Feststoff.

Ausbeute: a) 4 mg (3%)

b) 20 mg (94%)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 83.35, 46.94, 35.10, 31.81, 13.60 (*br s*, 16H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a), 6.08, 4.26, 3.51, 2.96 (*m*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (MALDI-TOF): m/z = 578 ([M-ClO₄]⁺).

UV-Vis: λ_{max} / nm = 658 (*m*), 625 (*sh w*), 555 (*m*), 466 (*m*), 382 (*s*).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2965, 2931, 2870, 1571, 1463 ($\nu(\text{ClO}_4)$), 1432, 1374, 1334, 1302, 1272, 1198, 1146 ($\nu(\text{ClO}_4)$), 1055, 1015 ($\nu(\text{ClO}_4)$), 958, 880, 791, 747, 705, 682, 636, 619.

IR (Nujol/PE): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 497, 471, 320, 239.

EPR (9.2190 GHz, 4 K, CH₂Cl₂): g_1 = 4.89, g_2 = 3.34, g_3 = 1.93.

Kristalldaten: C₃₄H₄₂N₄O₅ClFe, 678.02, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 10.7742(17), b = 12.3948(16), c = 13.830(2) Å, α = 65.976(17), β = 76.081(18), γ = 83.588(17)°, V = 1637.28(4) Å³, Z = 2, ρ_{calc} = 1.375 g cm⁻³, μ (Mo-K α) = 0.590 mm⁻¹, R = 0.0415, wR = 0.1132.

Synthese von Bis(trimethylphosphin)-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III)chlorid (97)

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**65**, 5 mg, 0.008 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre in abs. CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst. Durch ein Septum wird ein Tropfen einer PMe₃-Lösung (0.1M in CH₂Cl₂) zugegeben, woraufhin sich die braune Lösung nach tiefrot verfärbt. Auf diese Weise erhält man das Produkt **97** in Lösung. Für die *in situ* Präparation der EPR-Proben wurde statt reinem CH₂Cl₂ eine 1.2:1-Mischung aus CH₂Cl₂ und CHCl₃ verwendet.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 54.03, 32.68, -5.07, -9.29 (*br s*, 34H, H2a, H3a, H7a, H8a, H12a, H13a, H17a, H18a, P(CH₃)₃), 8.34 (*br s*, 2H, H5, H15), 3.61, 2.25, 1.34, -0.02 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

MS (ESI): m/z = 730 ([M-Cl]⁺), 696 ([M-PMe₃-Cl]⁺).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 730.3586, gef.: 730.3578 Δ = -0.8 mmu ([M-Cl]⁺)

m/z = ber.: 654.3144, gef.: 654.3147 Δ = 0.3 mmu ([M-PMe₃-Cl]⁺).

UV-Vis: λ_{max} / nm = 853 (*vw*), 771 (*vw*), 666 (*w*), 578 (*m*), 524 (*m*), 398 (*s*), 366 (*sh s*).

EPR (9.2199 GHz, 20 K, CH₂Cl₂/CHCl₃): g_1 = 2.47, g_2 = 2.19, g_3 = 1.89, a_P = 23 G.

Synthese von **Bis(triethylphosphin)-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III)chlorid (98)**

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (5 mg, 0.008 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre in abs. CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst. Durch ein Septum wird ein Tropfen einer PEt₃-Lösung (0.1M in CH₂Cl₂) zugegeben, woraufhin sich die braune Lösung nach tiefrot verfärbt. Auf diese Weise erhält man das Produkt **98** in Lösung. Für die Präparation der EPR-Proben *in situ* wurde statt reinem CH₂Cl₂ eine 1.2:1-Mischung aus CH₂Cl₂ und CHCl₃ verwendet.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 51.45, 29.84, -4.09, -9.35 (*br s*, 16H, H2a, H3a, H7a, H8a, H12a, H13a, H17a, H18a), 8.52 (*br s*, 2H, H5, H15), 3.20 (*br s*, 18H, P(CH₂CH₃)₃), 1.97, -0.08 (*br s*, 12H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b)*, -8.85 (*br s*, 12H, P(CH₂CH₃)₃).

*Zwei Signale der CH₃-Gruppen des Bidipyrin-Liganden werden von den Signalen des freien Triethylphosphins überlagert. Da eine Zuordnung der beiden sichtbaren Signale der verbleibenden zwei CH₃-Gruppen des Bidipyrin-Liganden nicht möglich ist, sind die Protonen aller vier Gruppen angegeben.

MS (ESI): m/z = 814 ([M-Cl]⁺), 696 ([M-PEt₃-Cl]⁺), 578 ([M-2PEt₃-Cl]⁺).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 814.4525, gef.: 814.4520 Δ = -0.5 mmu ([M-Cl]⁺)

m/z = ber.: 696.3614, gef.: 696.3608 Δ = -0.6 mmu ([M-PEt₃-Cl]⁺).

UV-Vis: λ_{\max} / nm = 861 (vw), 760 (vw), 657 (w), 581 (m), 529 (m), 401 (s), 370 (sh s).

IR (Lösung): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2969 (*m*), 2934 (*m*), 2874 (*m*), 1576 (*s*), 1560 (*s*), 1464 (*s*), 1377 (*w*), 1338 (*w*), 1201 (*w*), 1162 (*m*), 1130 (*m*), 961 (*s*), 878 (*m*).

EPR (9.2182 GHz, 20 K, CH₂Cl₂/CHCl₃): g_1 = 2.50, g_2 = 2.18, g_3 = 1.88, a_P = 22 G.

Synthese von **Bis(dimethylphenylphosphin)-(2,3,7,8,12,13,17,18-octa-ethyl-10-oxacorrolato)eisen(III)chlorid (99)**

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**65**, 5 mg, 0.008 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre in abs. CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst. Durch Zugabe von einem Tropfen einer PMe₂Ph-Lösung (0.2M in CH₂Cl₂) verfärbt sich die braune Lösung nach dunkelrot. Man erhält Verbindung **99** in Lösung. Die Präparation der EPR-Proben erfolgte in einer 1.2:1-Mischung aus CH₂Cl₂ und CHCl₃.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 56.02, 34.72, -5.58, -9.61 (*br s*, 16H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a), 9.83 (*br s*, 10 H, P(CH₃)₂C₆H₅), 8.32 (*br s*, 2H, H5, H15), 3.75, 0.03 (*m*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b)*, -8.80 (*br s*, 12 H, P(CH₃)₂C₆H₅).

*Zwei Signale der CH₃-Gruppen des Bidipyrin-Liganden werden von den Signalen des freien Dimethylphenylphosphins überlagert. Da eine Zuordnung der beiden sichtbaren Signale der

verbleibenden zwei CH₃-Gruppen des Bidipyrin-Liganden nicht möglich ist, sind die Protonen aller vier Gruppen angegeben.

MS (ESI): $m/z = 854$ ([M-Cl]⁺), 716 ([M-PMe₂Ph-Cl]⁺).

HRMS (ESI): $m/z = \text{ber.: } 854.3899, \text{gef.: } 854.3896 \Delta = -0.3 \text{ mmu}$ ([M-Cl]⁺)
 $m/z = \text{ber.: } 716.3301, \text{gef.: } 716.3308 \Delta = 0.7 \text{ mmu}$ ([M-PMe₂Ph-Cl]⁺).

UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 847$ (vw), 769 (vw), 677 (w), 578 (m), 526 (m), 398 (s), 364 (sh s).

EPR (9.2192 GHz, 20 K, CH₂Cl₂/CHCl₃): $g_1 = 2.47, g_2 = 2.18, g_3 = 1.88, a_P = 22 \text{ G}$.

Synthese von Bis(diphenylmethylphosphin)-(2,3,7,8,12,13,17,18-octa-ethyl-10-oxacorrolato)eisen(III)chlorid (100)

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**65**, 5 mg, 0.008 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre in abs. CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst und mit einem Tropfen einer PMePh₂-Lösung (0.1M in CH₂Cl₂) versetzt. Die braune Lösung färbt sich daraufhin dunkelrot. Auf diese Weise erhält man das Produkt **100** in Lösung. Eine Isolierung der Reinsubstanz **100** als Feststoff war nicht möglich. Für die *in situ* Präparation der EPR-Proben wurde eine 1.2:1-Mischung aus CH₂Cl₂ und CHCl₃ eingesetzt.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 58.14, 36.78, -6.09, -10.03$ (br s, 16H, H_{2a}, H_{3a}, H₅, H_{7a}, H_{8a}, H_{12a}, H_{13a}, H₁₅, H_{17a}, H_{18a}), 9.82 (br s, 20 H, PCH₃(C₆H₅)₂), 8.36 (br s, 2H, H₅, H₁₅), 3.60, 0.03 (m, 24H, H_{2b}, H_{3b}, H_{7b}, H_{8b}, H_{12b}, H_{13b}, H_{17b}, H_{18b})*, -9.16 (br s, 6 H, PCH₃(C₆H₅)₂).

*Zwei Signale der CH₃-Gruppen des Bidipyrin-Liganden werden von den Signalen des freien Dimethylphenylphosphins überlagert. Da eine Zuordnung der beiden sichtbaren Signale der verbleibenden zwei CH₃-Gruppen des Bidipyrin-Liganden nicht möglich ist, sind die Protonen aller vier Gruppen angegeben.

MS (ESI): $m/z = 978$ ([M-Cl]⁺), 778 ([M-PMePh₂-Cl]⁺).

HRMS (ESI): $m/z = \text{ber.: } 978.4212, \text{gef.: } 978.4193 \Delta = -1.9 \text{ mmu}$ ([M-Cl]⁺)
 $m/z = \text{ber.: } 778.3457, \text{gef.: } 778.3462 \Delta = 0.5 \text{ mmu}$ ([M-PMePh₂-Cl]⁺).

UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 865$ (vw), 782 (vw), 671 (w), 578 (sh w), 527 (w), 404 (s), 372 (sh s).

EPR (9.2183 GHz, 20 K, CH₂Cl₂/CHCl₃): $g_1 = 2.45, g_2 = 2.17, g_3 = 1.90, a_P = 22 \text{ G}$.

Versuch zur Darstellung von Bis(triphenylphosphin)-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III)chlorid (101)

Perchlorato-(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**96**, 5 mg, 0.007 mmol) wird zusammen mit PPh₃ evakuiert und unter Inertgasatmosphäre in abs. CH₂Cl₂ (2 mL) gelöst. Man erhält eine rote Lösung der Verbindung **101**, die direkt analysiert werden kann. Für die

Präparation der EPR-Proben wurde statt reinem CH_2Cl_2 eine 1.2:1-Mischung aus CH_2Cl_2 und CHCl_3 als Lösungsmittel verwendet.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind lediglich die Signale der Edukte zu finden, da die Dissoziationsenergie bei Raumtemperatur offensichtlich überwunden wird. Tieftemperatur-Messungen bei 180 K brachten keine Verbesserung.

MS (ESI): $m/z = 578$ ($[\text{M-2PPh}_3\text{-ClO}_4]^+$).

HRMS (ESI): $m/z = \text{ber.: } 578.2703, \text{gef.: } 578.2703 \Delta = 0.0 \text{ mmu}$ ($[\text{M-2PPh}_3\text{-ClO}_4]^+$).

Das **UV-Vis**-Spektrum wird dominiert von den Banden der Edukte, sodass keine zuverlässigen Daten für das Produkt angegeben werden können.

EPR (9.2185 GHz, 20 K, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$): $g_1 = 2.45, g_2 = 2.16, g_3 = 1.91, a_P = 22 \text{ G}$.

1. Versuch zur Darstellung von Diamin-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato-eisen(III)chlorid (103)

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**65**, 5 mg, 0.008 mmol) wird in CH_2Cl_2 (1 mL) gelöst und mehrfach mit einer konzentrierten Ammoniaklösung ausgeschüttelt. Die Lösung verfärbt sich dabei von braun nach leuchtend grün. Die organische Phase wird vorsichtig abpipettiert und direkt analysiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 55.43, 43.88, 33.29, 30.91, 29.57, 27.48, 25.95, 24.61$ (br s, 16H, H2a, H3a, H7a, H8a, H12a, H13a, H17a, H18a), 47.1 (br s, 2H, H5, H15).

Aufgrund der Überlagerung des Spektrums mit den Signalen von μ -Oxido-Komplexes **69** und weiteren Nebenprodukten konnten die Signale der Methylgruppen nicht identifiziert werden.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 578$ (OEOCorFe^+).

UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 612$ (m), 478 (sh m), 373 (s).

EPR (9.2300 GHz, 4K, CH_2Cl_2): $g_1 = 2.39, g_2 = 2.13, g_3 = 1.94;$
 $g = 2.01, a_N = 13.5 \text{ G};$
 $g = 2.45, 2.28, 2.16, 2.10.$

Da es sich um eine Mischung aus mindestens vier unterschiedlichen Verbindungen handelt, konnten nur zwei zusammengehörige Signalsätze identifiziert werden. Die verbleibenden Signale sind deshalb ohne Zuordnung aufgelistet.

2. Versuch zur Darstellung von Diamin-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolatoeisen(III)chlorid (104)

Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**65**, 5 mg, 0.008 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre in abs. CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst. Durch ein Septum wird gasförmiges NH_3

eingeleitet bis sich die braune Lösung nach tiefgrün verfärbt. Auf diese Weise erhält man das Produkt **104** in Lösung. Es gelang nicht, die Verbindung **104** als feste Reinsubstanz zu isolieren.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 44.95, 23.16, 6.03, -3.31, -8.10 (*br s*, 18H, H2a, H3a, H5, H7a, H8a, H12a, H13a, H15, H17a, H18a), 1.74 (*m*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

Die Methylgruppen konnten aufgrund der Überlappung mit einem breiten Signal von -2 bis 6 ppm, das die Signale von NH₃-Protonen wiedergibt, nicht eindeutig zugeordnet werden.

HRMS (ESI): m/z = ber.: 595.2968, gef.: 595.2993 Δ = 2.50 mmu ([M-NH₃-Cl]⁺).

UV-Vis: λ_{\max} / nm = 592 (*m*), 514 (*sh w*), 474 (*w*), 401 (*s*).

IR (Lösung): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2969 (*m*), 2934 (*m*), 2874 (*m*), 1576 (*s*), 1560 (*s*), 1464 (*s*), 1377 (*w*), 1338 (*w*), 1201 (*w*), 1162 (*m*), 1130 (*m*), 961 (*s*), 878 (*m*).

EPR (9.2198 GHz, 20 K, CH₂Cl₂): g_1 = 2.67, g_2 = 2.15, g_3 = 1.81.

Versuch zur Darstellung von Hydrogensulfato-(2,3,7,8,12,13,17,18-octa-ethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (104)

a) μ -Oxido-bis[(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III)] (**69**, 15 mg, 0.013 mmol) wird in CH₂Cl₂ (20 mL) gelöst und mehrfach mit einer Lösung von NaHSO₄ (9.5 g, 79 mmol) in Wasser (75 mL) ausgeschüttelt. Anschließend wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abdestilliert. Auf diese Weise erhält man das Produkt **104** mit Spuren von **65** als Verunreinigung.

b) Chlorido-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-10-oxacorrolato)eisen(III) (**65**, 15 mg, 0.013 mmol) wird in CH₂Cl₂ (20 mL) gelöst und viermal mit je 25 mL einer Lösung von NaHSO₄ (100 mg, 0.83 mmol) und Ag₂SO₄ (100 mg, 0.32 mmol) in Wasser (100 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, filtriert und aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält das Produkt **104** in Form eines dunkelbraunen Feststoffs.

Ausbeute: a) 16 mg (93%).

b) 17 mg (96%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 66.85, 34.79, 31.65, 28.38, 26.63, 25.84, 13.78, 9.51 (*br s*, 16H, H2a, H3a, H7a, H8a, H12a, H13a, H17a, H18a), 34.35 (*br s*, 2H, H5, H15), 4.04, 3.45, 3.07, 2.54 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/ges. D₂O): δ = 68.98, 34.41, 33.08, 28.93, 26.46, 26.23, 13.61, 10.29 (*br s*, 16 H, H2a, H3a, H7a, H8a, H12a, H13a, H17a, H18a), 34.77 (*br s*, 2H, H5, H15), 4.13, 3.49, 3.08, 2.55 (*br s*, 24H, H2b, H3b, H7b, H8b, H12b, H13b, H17b, H18b).

HRMS (ESI): m/z = ber.: 674.2220, gef.: 674.2220 Δ = 0.0 mmu ([M-H]⁻).

UV-Vis: $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} = 647 \text{ (m)}, 610 \text{ (sh w)}, 527 \text{ (m)}, 463 \text{ (m)}, 371 \text{ (s)}.$

IR (KBr): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2964, 2927, 2871, 1574, 1465, 1376, 1261(\nu(\text{SO}_4\text{H}), 1150 (\nu(\text{SO}_4\text{H}), 1054, 1033 (\nu(\text{SO}_4\text{H}), 1016, 961, 863, 805 (\nu(\text{SO}_4\text{H}), 752, 703, 615 (\nu(\text{SO}_4\text{H})).$

EPR (9.2190 GHz, 4 K, CH_2Cl_2): $g_1 = 4.60, g_2 = 3.62, g_3 = 1.86.$

5 Literatur

- [1] a) K. M. Smith (Hrsg.), *Porphyryns and Metalloporphyryns*, Elsevier, Amsterdam, **1975**; b) D. Dolphin (Hrsg.), *The Porphyrins*, Academic press, New York, **1978/79**; c) J. L. Sessler, A. Gebauer, E. Vogel in K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard (Hrsg.), *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego/London, **2000**, Bd. 2, 1-54.
- [2] a) D. M. Kurtz Jr. in J. McCleverty, T. J. Meyer (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, Amsterdam **2003**, 229-260; b) B. Meunier in J. McCleverty, T. J. Meyer (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, Amsterdam **2003**, 261-280; c) W. Nam in J. McCleverty, T. J. Meyer (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, Amsterdam **2003**, 281-307.
- [3] a) Y. Liu, P. Moenne-Loccoz, T. M. Loehrs, P. R. Ortiz de Montellano, *J. Biol. Chem.* **1997**, 272, 6909-6917; b) R. Koerner, M. M. Olmstead, P. M. Van Calcar, K. Winkler, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 982-988; c) S. Phillips, B. C. Noll, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 922-929.
- [4] a) D. Voet, J. G. Voet, C. W. Pratt, *Fundamentals of Biochemistry*, John Wiley & Sons, New York, **2002**, 682-686; b) H. Scheer, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 230-250, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 241-261.
- [5] R. Lemberg, *Biochem. J.* **1934**, 28, 978-987.
- [6] a) H. Fischer, H. Plieninger, O. Weissbarth, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1941**, 268, 197-226; b) H. Fischer, H. Orth, *Die Chemie des Pyrrols*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1937**.
- [7] a) J.-H. Fuhrhop, P. K. W. Wasser, J. Subramanian, U. Schrader, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1450-1466; b) J.-H. Fuhrhop, A. Salek, J. Subramanian, C. Mengersen, S. Besecke, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1131-1147; c) J. Subramanian, J.-H. Fuhrhop in D. Dolphin (Hrsg.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York, **1978**, Bd. 2, 255-285.
- [8] a) J. V. Bonfiglio, R. Bonnett, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1977**, 83-84; b) R. Bonnett, D. G. Buckley, D. Hamzesh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 322-325; c) J. V. Bonfiglio, R. Bonnett, D. G. Buckley, D. Hamzesh, M. B. Hursthouse, M. M. Abdul Malik, A. F. McDonagh, J. Trotter, *Tetrahedron* **1983**, 39, 1865-1874.
- [9] A. L. Balch, L. Latos-Grazynski, B. C. Noll, M. M. Olmstead, N. Safari, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1422-1429.
- [10] a) A. L. Balch, M. Mazzanti, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9114-9122; b) S. P. Rath, M. M. Olmstead, L. Latos-Grazynski, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12678-12679; c) K. T. Nguyen, S. P. Rath, L. Latos-Grazynski, M. M. Olmstead,

- A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6210-6211; d) S. P. Rath, H. Kalish, L. Latos-Grazynski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 646-654.
- [11] a) Y. Ohgo, Y. Chiba, D. Hashizume, H. Uekusa, T. Ozeki, M. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2006**, 1935-1937; b) S. Neya, C. K. Chang, D. Okuno, T. Hoshino, M. Hata, N. Funasaki, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1193-1195; c) Y. Ohgo, S. Neya, H. Uekusa, M. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2006**, 4590-4592; d) M. Nakamura, T. Ikeue, Y. Ohgo, M. Takahashi, M. Takeda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 1198-1199; e) T. Sakai, Y. Ohgo, A. Hoshino, T. Ikeue, T. Saitoh, M. Takahashi, M. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5034-5043; f) A. Hoshino, Y. Ohgo, M. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7333-7344; g) T. Ikeue, Y. Ohgo, T. Saitoh, M. Nakamura, H. Fujii, M. Yokoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4068-4076; h) M. M. Maltempo, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 2540-2547; i) V. Schünemann, M. Gerdan, A. X. Trautwein, N. Haoudi, D. Mandon, J. Fischer, R. Weiss, A. Tabard, R. Guillard, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3376-3379, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3181-3183; j) F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4526-4544; k) G. N. La Mar, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1782-1790; l) E. Bill, V. Schünemann, A. X. Trautwein, R. Weiss, J. Fischer, A. Tabard, R. Guillard, *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 339, 420-426.
- [12] L. Szterenber, L. Latos-Grazynski, J. Wojaczynski, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 691-698.
- [13] I. Wasbotten, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4914-4921.
- [14] A. W. Johnson, R. Price, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1649-1653.
- [15] a) A. W. Johnson, I. T. Kay, R. Rodrigo, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2337-2342; b) A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1961**, 168-169.
- [16] a) P. S. Clezy, C. L. Lim, J. S. Shannon, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 2431-2437; b) P. S. Clezy, C. J. R. Fookes, J. K. Prashar, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 775-786; d) O. M. Minnetian, I. K. Morris, K. M. Snow, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5567-5574; e) P. S. Clezy, U. Jenie, J. K. Prashar, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 839-856; f) D. A. J. May, T. D. Lash, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4820-4828.
- [17] T. E. Wood, A. Thompson, *Chem. Rev.* **2007**, DOI: 10.1021/cr050052c.
- [18] a) Y. Zhang, A. Thompson, S. J. Rettig, D. Dolphin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13537-13538; b) A. Thompson, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7870-7877; c) A. Thompson, D. Dolphin, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1315-1318.
- [19] M. Bröring, Habilitation, Universität Würzburg **2002**, 108-110.
- [20] S. Link, Dissertation, Universität Würzburg **2003**.
- [21] a) P. Turner, M. J. Gunter, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1406-1415; b) B. J. Kennedy, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1985**, *38*, 1557-1560.
- [22] D. R. Lide (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76. Auflage **1995**, CRC Press, Boca Raton.

- [23] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528-1535.
- [24] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin **1995**.
- [25] G. R. Eaton, S. S. Eaton, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 107-113.
- [26] F. A. Walker, in *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, Eds.; Academic Press, San Diego, **2000**, *5*, 81-183.
- [27] Y. Ohgo, S. Neya, M. Takahashi, M. Takeda, N. Funasaki, M. Nakamura, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 526-527.
- [28] a) H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner B. G. GmbH, Stuttgart **1999**; b) R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin **1986**; c) A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie – Grundlagen und Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim Bergstraße **1973**.
- [29] C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, Springer-Verlag, Berlin **1974**, 380-393.
- [30] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York **1993**.
- [31] M. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1949**, *4*, 293-297.
- [32] <http://etd.caltech.edu>, 02.02.2007.
- [33] J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telser, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *17-18*, 2308-2324.
- [34] a) D. P. Goldberg, J. Telser, J. Krzystek, A. G. Montalban, L.-C. Brunel, A. G. Barrett, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8722-8723; b) A.-L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, M. G. Uytterhoeven, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2329-2331; c) J. S. Miller, J. C. Calabrese, R. S. McLean, A. J. Epstein, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 498-501; d) J. Krzystek, J. Telser, L. a. Pardi, D. P. Goldberg, B. M. Hoffman, L.-C. Brunel, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6121-6129; e) J. D. Harvey, C. J. Ziegler, J. Telser, A. Ozarowski, J. Krzystek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4451-4453.
- [35] Mündliche Mitteilung Dr. J. Krzystek.
- [36] a) J. Krzystek, L. A. Pardi, L.-C. Brunel, D. P. Goldberg, B. M. Hoffman, S. Licoccia, J. Telser, *Spectro. Acta* **2002**, *58 A*, 1113-1127; b) J. Krzystek, J. Telser, B. M. Hoffman, L.-C. Brunel, S. Licoccia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7890-7897.
- [37] G. Aromi, J. Telser, A. Ozarowski, L.-C. Brunel, H.-M. Stoeckli-Evans, J. Krzystek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 187-196.
- [38] J. Krzystek, J. Telser, M. J. Knapp, D. N. Hendrickson, G. Aromi, G. Christou, A. Angerhofer, L.-C. Brunel, *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *23*, 571-585.
- [39] a) S. Mossin, H. Weihe, A.-L. Barra, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8764-8765; b) s. Mossin, M. Stefan, P. ter Heerdt, A. Bouwen, E. Goovaerts, H. Weihe, *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 578-597.
- [40] L. J. Boucher, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6640-6645.
- [41] F. Weller, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [42] a) A. Sabatini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 17-20; R. D. Peacock, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1959**, 17-20
- [43] M. Gouterman, *J. Mol. Spec.* **1961**, *6*, 138-163.
- [44] J. Hasegawa, K. Takata, T. Miyahara, S. Neya, M. J. Frisch, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3187-3200.
- [45] a) J. R. Reimers, W. A. Shapley, N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3240-3248; b) A. Ghosh, T. Vangberg, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6276-6280.
- [46] K. S. Suslick, R. A. Watson, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 633-642.
- [47] M. Bouterman, K. H. Hanson, G. E. Khalil, W. R. Leenstra, J. W. Buchler, *J. Phys. Chem.* **1975**, *62*, 2343-2353.
- [48] J. L. Sessler, A. Gebauer, E. Vogel in *The Porphyrin Handbook Vol. 2*, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Ed., Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo **2000**, 1-55.
- [49] A. Tulinsky, B. M. L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3647-3651.
- [50] S. Licoccia, E. Morgante, R. Paolesse, F. Polizio, M. O. Senge, E. Tondello, T. Boschi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1564-1570.
- [51] a) W. R. Scheidt, J. S. R. Osvath, Y. J. Lee, C. A. Reed, B. Shaevitz, G. P. Gupta, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1591-1595; b) E. T. Kintnert, J. H. Dawson, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4892-4897; c) T. Ohya, J. Takeda, M. Sato, *Hyperfine Interactions* **2004**, *156/157*, 265-272.
- [52] A. B. P. Lever, H. B. Gray (Hrsg.), *Iron Porphyrins*, Wiley-VCH, Weinheim **1989**.
- [53] Mündliche Mitteilung L. Latos-Grazynski.
- [54] G. N. Sinyakov, A. M. Shul'ga, *J. Appl. Spec.* **1994**, *58*, 66-72.
- [55] J. P. Fitzgerald, B. S. Haggerty, I. Arnold, L. Rheingold, L. May, G. A. Brewers, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2006-2013.
- [56] a) C. Timml, U. Schollwöck, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 2244141-2244148; b) H. Bolvin, O. Kahn, *Chem. Phys.* **1995**, *192*, 295-305; c) M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1468-1470; d) M. S. Haddad, M. W. Lynch, W. D. Federer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 123-131; e) M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 131-139.
- [57] A. Earnshaw, E. A. King, L. F. Larkworthy, *Chem. Commun.* **1965**, 180; A. Earnshaw, E. A. King, L. F. Larkworthy, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2459-2463.
- [58] M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin (Hrsg.), *Calculation of NMR and EPR Parameters*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [59] W. R. Hagen in R. Cammack, A. G. Sykes (Hrsg.), *Advances in Inorganic Chemistry*, Academic Press, San Diego **1992**, 165-216.
- [60] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Mag. Res.* **2006**, *178*, 42-55.
- [61] J. W. Whittaker, M. M. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5528-5540.

- [62] C. Mailer, C. P. S. Taylor, *Can. J. Biochem.* **1972**, *50*, 1048-1055.
- [63] D. Meschede, C. Gerthsen, *Physik*, Springer, Berlin **2006**.
- [64] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London **1971**.
- [65] D. R. English, D. N. Hendrickson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 367-368; H. Keutel, I. Käßlinger, E.-G. Jäger, M. Grodzicki, V. Schünemann, A. X. Trautwein *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2320-2327.
- [66] M. Bröring, C. Hell, C. D. Brandt, E. Cónsul Tejero, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7*, 214-219.
- [67] A. Ghosh, I. H. Wasbotten, W. Davis, J. C. Swarts, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4479-4485.
- [68] a) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 2781-2804; b) G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun.* **2003**, 2976-2977; c) J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666-5667; d) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4748-4758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670-4679; e) P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6120-6124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974-5978; f) M. Bröring, S. Prikhodovski, C. D. Brandt, E. Cónsul Tejero, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 396-406.
- [69] a) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558-1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460-1494; b) S. R. Batten, K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 103-130; c) A. Erxleben, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 203-228; d) G. K. H. Shimizu, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2519-2526; e) D. Braga, *Dalton Trans.* **2000**, 3705-3714; f) M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **2001**, 1-10; g) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629-1658; h) M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 157-166; i) A. M. Beatty, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 131-143.
- [70] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, Bd. 5, Wiley, New York **1997**, 105-126.
- [71] Y.-Z. Lin, J.-G. Wu, G.-X. Xu, *Mikrochim. Acta* **1988**, *1*, 219-221.
- [72] D. Bose, G. Mostafa, H.-K. Fun, B. K. Gosh, *Polyhedron* **2005**, *24*, 747-758.
- [73] M. A. S. Goher, N. A. Al-Salem, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3575-3580.
- [74] D. P. Kessissogou, J. J. Bodwin, J. Kampf, C. Dendrinou-Samara, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *331*, 73-80.
- [75] A. Manceau, D. Gallup, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 968-976.
- [76] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart **1988**.
- [77] L. Zander, Dissertation, Universität Köln **1998**.
- [78] J. Huheey, R. L. Keiter, E. Keiter, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin **2003**.

- [79] a) T. R. Holman, C. Juarez-Garcia, M. P. Hendrich, L. Que Jr., E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7611-7618; b) M. J. Carney, G. C. Papaefthymiou, K. Spartalian, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6084-6094.
- [80] a) T. Rojo, R. Cortés, L. Lezama, M. I. Arriortua, K. Urtiaga, G. Villeneuve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1779-1783; b) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 259-262; c) A. Escuer, R. Vicente, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1013-1019; d) M. Monfort, C. Bastos, C. Dias, J. Ribas, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 185-188; e) H. Grove, M. Julve, F. Lloret, P. E. Kruger, K. W. Törnroos, J. Sletten, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *325*, 115-124; f) T. K. Maji, I. R. Laskar, G. Mostafa, A. J. Welch, P. S. Mukherjee, N. R. Chaudhuri, *Polyhedron* **2001**, *20*, 651-655; L. Shen, Y.-Z. Xu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3413-3414; g) R. Sekiya, S. Nishikiori, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4803-4810; h) A. Skorupa, B. Korybut-Daszkiewicz, J. Mroziński, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *336*, 65-70; i) B. Żurowska, J. Mroziński, M. Julve, F. Lloret, A. Maslejova, W. Sawka-Dobrowolska, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1771-1777; j) J. Tercero, C. Diaz, J. Ribas, E. Ruiz, J. Mahía, M. Maestro, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6780-6789; k) J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121-141; l) S. Deoghoria, S. Sain, B. Moulton, M. J. Zaworotko, S. K. Bera, S. K. Chandra, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 2457-2461.
- [81] a) J. Ribas, C. Diaz, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 35-38; b) P. M. Secondo, J. M. Land, R. G. Baughman, H. L. Collier, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *309*, 13-22; c) J. Tercero, C. Diaz, J. Ribas, J. Mahía, M. Maestro, X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2040-2046; d) A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, N. Moliner, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, J. A. Real, *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 285-294.
- [82] a) U. Turpeinen, *Finn. Chem. Lett.* **1997**, 75; b) S. Sain, T. K. Maji, G. Mostafa, T.-H. Lu, M. Y. Chiang, N. R. Chaudhuri, *Polyhedron*, **2002**, 2293-2299.
- [83] C. J. Fowler, J. L. Sessler, V. M. Lynch, J. Waluk, A. Gebauer, J. Lex, A. Heger, F. Zuniga-y-Rivero, E. Vogel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *15*, 3485-3496.
- [84] G. D. Dorough, J. R. Miller, F. M. Huennekens, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4315-4320.
- [85] E. Cónsul Tejero, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [86] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [87] F. Paulat, V. K. K. Praneeth, C. Näther, N. Lehnert, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2835-2856.
- [88] T. Kitagawa, M. Abe, Y. Kyogoku, H. Ogoshi, E. Watanabe, Z. Yoshida, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1181-1186.
- [89] K. Hatano, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 877-879.
- [90] M. Bröring, S. Link, M. Cordes, C. D. Brandt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 211-218.

- [91] a) D. H. Dolphin, J. R. Sams, T. Bik Tsin, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 711-713; b) H. H. Wickmann, F. R. Merritt, *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 117-118; c) L. M. Epstein, D. K. Straub, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 560-562.
- [92] T. G. Spiro, X.-Y. Li in T. G. Spiro (Hrsg.), *Resonance Raman Spectra of Heme and Metalloproteins*, Wiley, New York **1988**, 1-37.
- [93] D. N. Hendrickson, M. G. Kinnaird, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1243-1244.
- [94] T. G. Spiro in A. B. P. Lever, H. B. Gray (Hrsg.), *Iron Porphyrins*, Addison-Wesley, Reading **1983**, *2*, 89-159.
- [95] a) A. L. Spek, *Platon, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht **1998**; b) P. v.d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194-201.
- [96] W. Jentzen, M. C. Simpson, J. D. Hobbs, X. Song, T. Ema, N. Y. Nelson, C. J. Medforth, K. M. Smith, M. Veyrat, M. Mazzanti, R. Ramasseu¹, J.-C. Marchon, T. Takeuchi, W. A. Goddard III, and J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11085-11097.
- [97] M. Lausmann, Dissertation Universität Köln **1993**.
- [98] a) B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 2655-2660; b) J. L. Hoard, G. H. Cohen, M. D. Glick, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1992-1996.
- [99] W. R. Scheidt, Y.-J. Lee, *J. Struct. Bonding* **1987**, *64*, 1-70.
- [100] M. Wicholas, R. Mustacich, D. Jayne, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4518-4522.
- [101] W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 543-555.
- [102] B. Cheng, J. D. Hobbs, P. G. Debrunner, J. Erlebacher, J. A. Shelnutt, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 102-110.
- [103] A. B. Hoffman, D. M. Collins, V. W. Day, E. B. Fleischer, T. S. Srinivastava, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3620-3626.
- [104] a) W. R. Scheidt, J. F. Kirner, J. L. Hoard, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1963-1968; b) T. Hashimoto, R. L. Dyer, M. J. Crossley, J. E. Baldwin, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2101-2109; c) J. P. Collman, J. I. Brauman, B. L. Iverson, J. L. Sessler, R. M. Morris, Q. H. Gibson *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3052-3064; d) T. G. Traylor, S. Tsuchiya, D. Campbell, M. Mitchell, D. Stynes, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 604-614; e) G. C. Wagner, R. Kassner, *J. Biochim. Biophys. Acta* **1975**, *392*, 319-327.
- [105] a) F. A. Walker, M.-W. Lo, M. T. Ree, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5552-5560; b) R. Quinn, M. Nappa, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2588-2596; c) W. R. Scheidt, D. K. Geiger, Y. J. Lee, C. A. Reed, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5693-5699.
- [106] H. Ogura, L. Yatsunyk, C. J. Medforth, K. M. Smith, K. M. Barkigia, M. W. Renner, D. Melamed, F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6564-6578;
- [107] J. S. Frye, G. N. La Mar, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3561-3562.
- [108] T. Ikeue, Y. Ohgo, T. Saitoh, T. Yamaguchi, M. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3423-3434.

- [109] A. Ikezaki, M. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6225-6236.
- [110] C. Hu, B. C. Noll, C. E. Schulz, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15018-15019.
- [111] G. Simonneaux, A. Bondon in K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard (Hrsg.), *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego/London, **2000**, Bd. 5, 299-322.
- [112] D. V. Stynes, D. Fletcher, X. Chen, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3483-3488.
- [113] C. Brunel, A. Bondon, G. Simonneaux, *Eur. J. Biochem.* **1993**, *214*, 405-414.
- [114] L. Toupet, P. Sodano, G. Simonneaux, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 1631-1633; M. A. Pilard, M. Guillemot, J. Jordanov, L. Toupet, G. Simonneaux, *Inorg. Chem.* **1997**, 3607-6314.
- [115] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953-2956.
- [116] J. H. Dawson, M. Sono, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1255-1276.
- [117] L. K. Hanson, W. A. Eaton, S. G. Sligar, I. C. Gunsalus, M. Gouterman, C. R. Connell, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2671-2674.
- [118] a) M. Sono, J. H. Dawson, *J. Biol. Chem.* **1982**, 5496-5502; b) E. Antonini, M. Brunori, *Hemoglobin and Myoglobin in their reactions with ligands*, North Holland Publishing Co., Amsterdam **1971**, 13-54.
- [119] M. A. Phillippi, N. Baenzinger, H. M. Goff, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3904-3911.
- [120] K. S. Suslick, R. A. Watson, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2311-2317.
- [121] F. A. Miller, C. H. Wilkins, *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 1253-1294.
- [122] a) J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6801-6811, 6812-6818, 6819-6824; b) J. Michl, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3845-3934.
- [123] S. L. Kelly, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3631-3639.
- [124] P. Batten, A. L. Hamilton, A. W. Johnson, M. Mahendran, D. Ward, T. J. King, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 1623-1623.
- [125] K. S. Suslick, R. A. Watson, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 912-919.
- [126] a) H. Nasri, Y. Wang, B. H. Huynh, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 717-719; b) A. Waleh, N. Ho, L. Chantranupong, G. H. Loew, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2767-2772; c) A. K. Patra, R. K. Afshar, J. M. Rowland, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4655-4659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4517-4521; T. S. Kurtikyan, G. G. Martirosyan, M. E. Hakobyan, P. C. Ford, *Chem. Comm.* **2003**, 1706-1707.
- [127] J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 403-418.
- [128] a) H. S. Solomon, *Science* **1992**, *257*, 494-496; b) S. A. Lipton, Y. Coi, Z. Pan, S. Z. Lei, H. V. Chen, N. J. Sucher, J. Loscalzo, D. J. Singel, J. S. Stammler, *Nature* **1993**, *364*, 626-632; c) J. Zhang, V. L. Dawson, T. M. Dawson, S. H. Snyder, *Science* **1994**, *263*, 687-689; d) A. R. Butler, D. L. H. Lynn, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 233-241.
- [129] a) S. Will, Dissertation, Universität Köln **1996**; b) S. Will, J. Lex, E. Vogel, H. Schmickler, J.-P. Gisselbrecht, C. Haubtmann, M. Bernard, M. Gross, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 367-371;

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 357-361; c) L. Simkhovich, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6136-6138; d) O. Zakharieva, V. Schünemann, M. Gerdan, S. Licoccia, S. Cai, F. A. Walker, A. X. Trautwein, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6636-6648.
- [130] K. Scheffler, H. B. Stegmann in H. Bredereck, K. Hafner E. Müller (Hrsg.), *Electron Spin Resonance*, Springer Verlag, Berlin **1970**, 399-411.
- [131] F. Gerson, W. Huber, *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**, 199-208.
- [132] J. E. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 339-406.
- [133] D. P. Linder, K. R. Rodgers, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1367-1380.
- [134] B. B. Wayland, L. W. Olson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6037-6038.
- [135] a) J. T. Sage, B. Leu, W. Zeng, G. Georgiev, D. C. Wharton, G. R. A. Wyllie, W. R. Scheidt, M. Z. Zgierski, S. M. Durbin, W. Sturhahn, E. E. Alp, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, 8, 561; b) W. R. Scheidt, N. J. Silvernail, J. T. Sage, A. Barabanschikov, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2006**, 10, 389; c) W. R. Scheidt, P. L. Piciulo, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1913-1919; d) G. R. A. Wyllie, C. E. Schulz, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5722-5734.
- [136] C. Jeandon, C. Bauder, H. J. Callot, *Energy & Fuels*, **1990**, 4, 665-667.
- [137] A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber.* **1927**, 60, 119-122.
- [138] G. Li, J. R. Missert, A. Rungta, T. J. Dougherty, Z. D. Grossman, R. K. Pandey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 1785-1787.
- [139] M. Bröring, F. Brégier, E. Cónsul Tejero, C. Hell, M. C. Holthausen, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 449-452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 445-448.
- [140] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart **2005**, 31-65.
- [141] A. K. Hassan, L. A. Pardi, J. Krzystek, A. Sienkiewicz, P. Goy, M. Rohrer, L.-C. Brunel, *J. Magn. Res.* **2000**, 142, 300-312.
- [142] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Structure Determination*, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467-473.
- [143] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [144] a) U. Eisner, A. Lidtrowicz, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1957**, 733-739; b) H. W. Whitlock, R. Hanauer, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2169-2171; c) J. L. Sessler, A. Mozaffari, M. R. Johnson, *Org. Synth.* **1992**, 70, 68-78.
- [145] a) D. P. Shrout, D. A. Lightner, *Synthesis* **1990**, 1062-1065; b) E. Baciocchi, E. Muraglia, G. Sleiter, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2486-2490; c) L. Cheng, J. Ma, *Synth. Commun.* **1994**, 24, 2771-2775.
- [146] A. Treibs, D. Dinelli, *Liebigs Ann. Chem.* **1935**, 517, 152-155.

- [147] E. Vogel, P. Koch, X.-L. Hou, J. Lex, M. Lausmann, M. Kisters, M. A. Aukauloo, P. Richard, R. Guillard, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1670-1673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1600-1604.
- [148] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 2111-2116.